

**Family list**7 family members for: **JP2004039617**

Derived from 5 applications

- 1 Organic electroluminescent device of electroluminescent unit with lamina**  
**Inventor:** LIAO L-S L (US); DENG C W (US) **Applicant:** EASTMAN KODAK CO (US)  
**EC:** H05B33/08P; H01L51/50E8; (+1) **IPC:** H01L51/50; H01L27/32; H05B33/12 (+9)  
**Publication info:** **CN1438828 A** - 2003-08-27
- 2 Organic electroluminescent device having stacked electroluminescent units**  
**Inventor:** LIAO LIANG-SHENG L (US); TANG CHING WAN (US) **Applicant:** EASTMAN KODAK CO (US)  
**EC:** H05B33/08P; H01L51/50E8; (+1) **IPC:** H01L51/50; H01L27/32; H05B33/12 (+8)  
**Publication info:** **EP1339112 A2** - 2003-08-27  
**EP1339112 A3** - 2006-09-13
- 3 STACKED ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE**  
**Inventor:** LIAO LIANG-SHENG L; TANG CHING WAN **Applicant:** EASTMAN KODAK CO  
**EC:** H05B33/08P; H01L51/50E8; (+1) **IPC:** H01L51/50; H01L27/32; H05B33/12 (+10)  
**Publication info:** **JP2004039617 A** - 2004-02-05
- 4 Providing an organic electroluminescent device having stacked electroluminescent units**  
**Inventor:** LIAO LIANG-SHENG L (US); TANG CHING W (US) **Applicant:** EASTMAN KODAK CO (US)  
**EC:** H05B33/08P; H01L51/50E8; (+1) **IPC:** H01L51/50; H01L27/32; H05B33/12 (+8)  
**Publication info:** **US6872472 B2** - 2005-03-29  
**US2003170491 A1** - 2003-09-11
- 5 Cascaded organic electroluminescent devices with color filters**  
**Inventor:** LIAO LIANG-SHENG (US); TANG CHING W (US); (+2) **Applicant:** EASTMAN KODAK COMPANY (US)  
**EC:** H05B33/08P; H01L51/50E8; (+1) **IPC:** H01L51/50; H01L27/32; H05B33/12 (+8)  
**Publication info:** **US2005029933 A1** - 2005-02-10

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

# STACKED ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE

**Patent number:** JP2004039617  
**Publication date:** 2004-02-05  
**Inventor:** LIAO LIANG-SHENG L; TANG CHING WAN  
**Applicant:** EASTMAN KODAK CO  
**Classification:**  
**- international:** *H01L51/50; H01L27/32; H05B33/12; H05B33/26; H01L51/30; H01L51/50; H01L27/28; H05B33/12; H05B33/26; H01L51/05; (IPC1-7): H05B33/14; H05B33/12; H05B33/26*  
**- european:** H05B33/08P; H01L51/50E8; H01L51/52D10  
**Application number:** JP20030036670 20030214  
**Priority number(s):** US20020077270 20020215

## Also published as:

 EP1339112 (A2)  
 US6872472 (B2)  
 US2005029933 (A)  
 US2003170491 (A)  
 EP1339112 (A3)

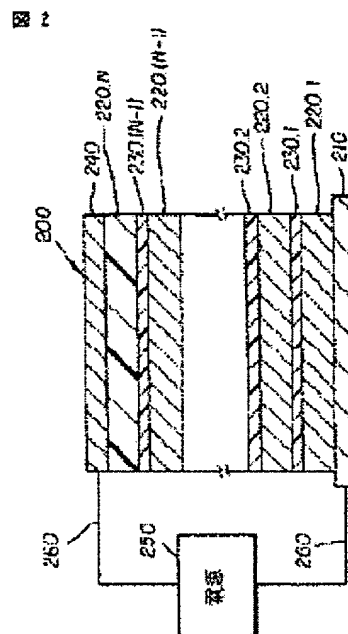
**Report a data error he**

## Abstract of JP2004039617

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a stacked organic electroluminescent device with high luminance, high efficiency and long lifetime.

**SOLUTION:** A stacked organic electroluminescent device and a method of making such device is disclosed. The device comprises an anode, a cathode, at least two organic electroluminescent units disposed between the anode and the cathode, and a doped organic connector disposed between each adjacent organic electroluminescent unit. The organic electroluminescent unit comprises at least one organic hole-transporting layer and one organic electron-transporting layer. The doped organic connector comprises at least one n-type doped organic layer or one p-type doped organic layer, or combinations of layers thereof.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-39617

(P2004-39617A)

(43) 公開日 平成16年2月5日(2004.2.5)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/14	H05B 33/14 A	3K007
H05B 33/12	H05B 33/12 B	
H05B 33/26	H05B 33/26 A	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L 外国語出願 (全 82 頁)

(21) 出願番号	特願2003-36670 (P2003-36670)	(71) 出願人	590000846
(22) 出願日	平成15年2月14日 (2003.2.14)		イーストマン コダック カンパニー
(31) 優先権主張番号	10/077270		アメリカ合衆国, ニューヨーク14650
(32) 優先日	平成14年2月15日 (2002.2.15)		, ロチェスター, ステイト ストリート3
(33) 優先権主張国	米国 (US)		43
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100092624
			弁理士 鶴田 準一
		(74) 代理人	100105706
			弁理士 竹内 浩二
		(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也
		(74) 代理人	100081330
			弁理士 樋口 外治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スタック型有機電場発光デバイス

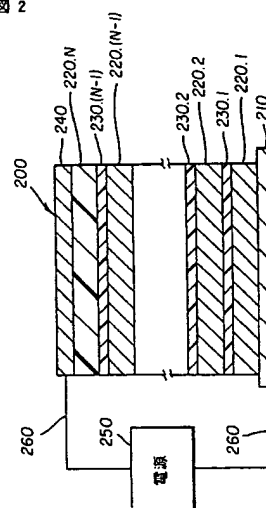
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高輝度、高効率、長寿命のスタック型有機電場発光デバイスを提供する。

【解決手段】 スタック型有機電場発光デバイス及びその製造方法を開示する。当該デバイスは、アノード、カソード、該アノードと該カソードとの間に配置された2以上の有機電場発光ユニット、及び隣接する各有機電場発光ユニット間に配置されたドーフト有機コネクタを含んで成る。該有機電場発光ユニットは、少なくとも1層の有機正孔輸送層及び少なくとも1層の有機電子輸送層を含む。ドーフト有機コネクタは、少なくとも1層のn形ドーフト有機層もしくは少なくとも1層のp形ドーフト有機層又はこれらの層の組合せを含む。

【選択図】 図2

図 2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) アノード；  
(b) カソード；  
(c) 該アノードと該カソードの間に配置された複数の有機電場発光ユニット；及び  
(d) 隣接する各有機電場発光ユニット間に配置されたドーフト有機コネクタ；  
を含んで成るスタック型有機電場発光デバイス。

## 【請求項 2】

該有機電場発光ユニットが低分子材料を含む、請求項 1 に記載のスタック型有機電場発光デバイス。

10

## 【請求項 3】

該有機電場発光ユニットが正孔輸送層と電子輸送層を含む、請求項 2 に記載のスタック型有機電場発光デバイス。

## 【請求項 4】

該有機電場発光ユニットが高分子材料を含む、請求項 1 に記載のスタック型有機電場発光デバイス。

## 【請求項 5】

該有機電場発光ユニットが正孔輸送層と発光層を含む、請求項 4 に記載のスタック型有機電場発光デバイス。

## 【請求項 6】

少なくとも三つの有機電場発光ユニットがあり、そして該ドーフト有機コネクタが、n 形ドーフト有機層、p 形ドーフト有機層又はこれらの層の組合せを含む、請求項 1 に記載のスタック型有機電場発光デバイス。

20

## 【請求項 7】

該ドーフト有機コネクタの厚さが 1 ～ 100 nm である請求項 1 に記載のスタック型有機電場発光デバイス。

## 【請求項 8】

(a) 透明基板；及び  
(b) 請求項 1 に記載のスタック型有機電場発光デバイス；  
を含み、該有機電場発光デバイスが、該透明基板の上に設けられ、白色光を発光する面照明用ランプ。

30

## 【請求項 9】

(a) レッド、グリーン及びブルーを発光するスタック型有機電場発光デバイスのマトリックスアレイを形成する請求項 1 に記載の複数のスタック型有機電場発光デバイスであって、各デバイスがレッド、グリーン又はブルーだけを発光するもの；及び  
(b) 各デバイスを独立に電氣的に活性化する方法；  
を含んでなる、観察者が観察できるフルカラーマトリックスディスプレイ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、有機電場発光デバイスを製造するために、スタック型有機電場発光ユニットを提供することに関する。

40

## 【0002】

## 【従来の技術】

有機電場発光 (EL) デバイス又は有機発光ダイオード (OLED) は印加される電位に反応して発光する電子デバイスである。OLED の構造物は、順に、アノード、EL 媒体及びカソードを含んでいる。アノードとカソードの間に配置される EL 媒体は、通常、有機正孔輸送層 (HTL) と有機電子輸送層 (ETL) を含んでいる。正孔と電子は再結合して、HTL との界面の近くの ETL で発光する。Tang ら (Applied Physics Letters, 51 巻 913 頁 1987 年; Journal of A

50

Applied Physics, 65巻 3610頁1989年;及び譲受人が本願と同じである米国特許第4,769,292号)が、このような層構造を使用する効率が高いOLEDを示した。それ以来、ポリマー材料を含むその外の層構造を有する多種類のOLEDが開示されておりかつデバイスの性能が改良されている。

#### 【0003】

OLEDの輝度出力と作動寿命は、重要なデバイスパラメータであり、多くの要因によって制御される。その要因の一つはその駆動電流である。Van Slykeら(Applied Physics Letters, 69巻 2160頁1996年)は、カンデラ/m<sup>2</sup> (cd/m<sup>2</sup>)の単位で一般に測定される輝度は、そのデバイスを通ずる電流密度に比例し、かつそのデバイスの寿命は電流密度に逆比例することを示した。

10

#### 【0004】

そのため、輝度と作動寿命の間に折合いをつけるために妥協せざるを得ない。したがって高い輝度と長い作動寿命の両者を達成すると、非常に有利であり、OLEDの用途の範囲がはるかに広がるであろう。

#### 【0005】

マルチカラーOLED又はフルカラーRGB OLEDの輝度と効率を改良する方法が、Forrestらの米国特許第5,703,436号に開示されている。Forrestの方法では、OLEDデバイスが、各々異なるカラーの光を発光する複数の個々にアドレス可能なOLEDユニットを垂直方向にスタックすることによって製造される。電極が、個々のOLEDユニット各々を別々に制御する手段として、OLEDユニットの間に設置される(内部電極)。具体的に述べると、このスタック型OLEDは、導電性を得るため金属材料又は無機材料製の実質的に透明な内部電極が必要である。またこのスタック型OLEDは、個々の各OLEDユニットを制御するため電力を提供するためのバスラインも必要である。OLEDディスプレイの従来のRGB二次画素の横並び構造とは対照的に、Forrestらは、その発明のスタック型配向によって、各カラーの二次画素はより大きい面積にわたって広げることができるので、低い電流密度で作動できると教示している。しかし、そのデバイスの全電流必要量は減少しないので、カンデラ/アンペア(cd/A)で表した輝度効率は実際には改善されない。Burrowsらは、米国特許第6,274,980号で、Forrestらの方法を利用して、すべてのOLEDユニットが同じカラーを発光する複数のOLEDユニットをスタックすることによって、OLEDデバイスの輝度性能を向上させることができることを提示している。この方法はより高い輝度を得ることができるが、そのOLEDデバイスの全体構造は、複雑であり、スタックされたOLEDユニット各々に対し別々の電源が必要であるのみならず透明電極が必要である。

20

30

#### 【0006】

Forrestら又はBurrowsらのスタック型OLEDに金属又は無機材料製の内部電極を使用すると、いくつもの問題が生じる。第一に、スタック中の各OLEDユニットにアドレスするため複雑な配線が必要になる。第二に、スタック内のOLEDユニット間の電極層は光を吸収するので、過大な厚さで製造すると、光損失を生じて全光出力の効率が低下する。いわゆる透明電極が知られているが、やはりかなりの量の光を吸収ししかも有機構造物の上につくることは困難である。事実、Burrowsらは、内部電極層が原因の予想される光損失によって起こる輝度効率の著しい低下を、数学的モデリングによって示している。第三に、電極が薄過ぎて光学的特性を改善できない場合、シート抵抗が高過ぎて、個々のOLED要素各々に対する駆動電圧が高くなりかつデバイス面積内の輝度が不均一になる。

40

#### 【0007】

Jonesら(米国特許第6,337,492号)は、別の設計で、スタック内の各OLEDを個々にアドレスすることなく個々のOLEDユニットの間に導電体層を有するスタック型OLED構造体を開示している。これらの導電体層は、電源に接続されていないことを除いて、Forrestらの内部電極層に基本的に等しい。この設計は、米国特許第

50

5, 703, 436号及び同第6, 274, 980号の複雑な配線の問題点を多少とも解消するが、Jonesらが開示したデバイスは上記したのと同じ光学的問題点をかかえている。前記導電体層は、厚さが好ましくは0.1~15nmであり、OLEDデバイスに通常使用される透明の金属合金、金属酸化物及び他の周知の無機電極材料を含んでいるとされており、これらの材料はすべて望ましくない吸光作用と光散乱作用を有している。Jonesらは、そのデバイス構造体を使用して、輝度効率がより高くかつ作動安定性が一層高いOLEDデバイスを製造できると提唱しているが実用例を全く提供していない。またJonesらは、導電体層なしで有用なデバイスを製造する方法も示唆していない。

【0008】

【特許文献1】

10

米国特許第3, 180, 730号明細書

【特許文献2】

米国特許第3, 567, 450号明細書

【特許文献3】

米国特許第3, 658, 520号明細書

【特許文献4】

米国特許第4, 356, 429号明細書

【特許文献5】

米国特許第4, 539, 507号明細書

【特許文献6】

20

米国特許第4, 720, 432号明細書

【特許文献7】

米国特許第4, 768, 292号明細書

【特許文献8】

米国特許第4, 769, 292号明細書

【特許文献9】

米国特許第4, 885, 221号明細書

【特許文献10】

米国特許第5, 059, 861号明細書

【特許文献11】

30

米国特許第5, 059, 862号明細書

【特許文献12】

米国特許第5, 061, 569号明細書

【特許文献13】

米国特許第5, 121, 029号明細書

【特許文献14】

米国特許第5, 141, 671号明細書

【特許文献15】

米国特許第5, 150, 006号明細書

【特許文献16】

40

米国特許第5, 151, 629号明細書

【特許文献17】

米国特許第5, 276, 380号明細書

【特許文献18】

米国特許第5, 294, 870号明細書

【特許文献19】

米国特許第5, 405, 709号明細書

【特許文献20】

米国特許第5, 484, 922号明細書

【特許文献21】

50

米国特許第5, 593, 788号明細書  
【特許文献22】  
米国特許第5, 645, 948号明細書  
【特許文献23】  
米国特許第5, 677, 572号明細書  
【特許文献24】  
米国特許第5, 683, 823号明細書  
【特許文献25】  
米国特許第5, 703, 436号明細書  
【特許文献26】  
米国特許第5, 755, 999号明細書  
【特許文献27】  
米国特許第5, 776, 623号明細書  
【特許文献28】  
米国特許第5, 851, 709号明細書  
【特許文献29】  
米国特許第5, 928, 802号明細書  
【特許文献30】  
米国特許第5, 935, 720号明細書  
【特許文献31】  
米国特許第5, 935, 721号明細書  
【特許文献32】  
米国特許第5, 972, 247号明細書  
【特許文献33】  
米国特許第6, 020, 078号明細書  
【特許文献34】  
米国特許第6, 066, 357号明細書  
【特許文献35】  
米国特許第6, 140, 763号明細書  
【特許文献36】  
米国特許第6, 208, 075号明細書  
【特許文献37】  
米国特許第6, 226, 890号明細書  
【特許文献38】  
米国特許第6, 237, 529号明細書  
【特許文献39】  
米国特許第6, 274, 980号明細書  
【特許文献40】  
米国特許第6, 337, 492号明細書  
【特許文献41】  
国際公開第98/55561号パンフレット  
【特許文献42】  
国際公開第00/18851号パンフレット  
【特許文献43】  
国際公開第00/57676号パンフレット  
【特許文献44】  
国際公開第00/70655号パンフレット  
【特許文献45】  
欧州特許出願公開第1029909号明細書  
【特許文献46】

10

20

30

40

50

欧州特許出願公開第1009041号明細書

【特許文献47】

欧州特許出願公開第0891121号明細書

【特許文献48】

欧州特許出願公開第0732868号明細書

【非特許文献1】

C. W. Tangら、「Electroluminescence of doped organic thin films」、J. Appl. Phys. 65 (9) 巻 1969年5月1日3610～3616頁

【非特許文献2】

10

C. W. Tangら、「Organic Electroluminescent diodes」、Appl. Phys. Letter 51 (12) 巻 1987年9月21日913～915頁

【非特許文献3】

S. A. VanSlykeら、「Organic Electroluminescent Devices with Improved Stability」、Appl. Phys. Letter 69 (15) 巻 1996年10月7日2160～2162頁

【非特許文献4】

Hideyuki Murataら、「Efficient organic light emitting diodes with undoped active layers based on silole derivatives」、Applied Physics Letters 80巻2号2002年1月14日189～191頁

20

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は明るさが高いOLEDを提供することである。

本発明の別の目的は輝度効率が高いOLEDを提供することである。

本発明の別の目的は寿命の長いOLEDを提供することである。

本発明の別の目的はカラー調節を容易に行えるOLEDを提供することである。

30

本発明の別の目的は駆動電圧を低くしたスタック型OLEDを提供することである。

本発明の別の目的は光吸収性を低くしたスタック型OLEDを提供することである。

本発明の別の目的は製造工程を簡単にしたスタック型OLEDを提供することである。

本発明の別の目的はスタック型OLEDデバイスをランプとして使用しやすくすることである。

本発明の別の目的は輝度効率が高くかつ寿命が長いフルカラーOLEDディスプレイデバイスを提供することである。

【0010】

全く予想外のことであったが、スタック型有機電場発光ユニットは、有機材料にドーピングを行ってその電気特性を変えることによって、効率的に接続されて、高度に改良された電場発光デバイスを提供できることが確認されたのである。

40

【0011】

【課題を解決するための手段】

これらの目的は、

(a) アノード；

(b) カソード；

(c) 該アノードと該カソードの間に配置された複数の有機電場発光ユニット；及び

(d) 隣接する各有機電場発光ユニット間に配置されたドーフト有機コネクタ；

を含んで成るスタック型有機電場発光装置で達成される。

【0012】

50



本発明の別の側面で、これらの目的は、少なくとも二つの有機電場発光ユニットを有するスタック型有機電場発光デバイスの製造方法すなわち、下記ステップ：

(a) アノードに接続された第一有機電場発光ユニット及びカソードに接続された第二有機電場発光ユニットを提供し；次いで、

(b) ドープト有機コネクタを提供して少なくとも第一有機電場発光ユニットと第二有機電場発光ユニットを接続し、そのドープト有機コネクタは隣の有機電場発光ユニット各々の間に配置され、その結果、そのスタック型有機電場発光デバイスは、単に一つのアノードとカソードを有している；

ステップを含んでなる方法で達成される。

#### 【0013】

本発明の利点は、スタック型OLEDが、内部電極を必要とせずに機能できるようになり、その結果、光損失が低下することである。

本発明の別の利点は、そのスタック型OLEDデバイスが、従来の非スタック型OLEDデバイスに比べて、cd/Aで測定した輝度効率がかなり改善されていることである。

#### 【0014】

本発明の別の利点は、そのスタック型OLEDが従来のOLEDと同じ電流で作動されると明るさが増大することである。

本発明の別の利点は、そのスタック型OLEDが、従来のOLEDと同じ明るさで作動されると寿命が増すことである。

#### 【0015】

本発明の別の利点は、そのスタック型OLEDが、従来技術のスタック型OLEDと比べて、駆動電圧が低くしかも光学的出力が高いことである。

本発明の別の利点は、そのスタック型OLEDが、そのデバイスを外部回路に接続する電気バス導電体を二つしかもっていない単一電圧源で作動できることである。したがって、そのデバイスのアーキテクチャは、従来技術に報告されているものより複雑さがかなり低いので、はるかに製造しやすくかつ製造コストはるかに低い。

#### 【0016】

本発明の別の利点は、そのスタック型OLEDが、異なるカラーを発光する適切な有機電場発光ユニットを混合することによって、そのデバイスの発光カラーを調節する新しい方法をもつことができることである。

本発明の別の利点は、高い効率の白色電場発光を生成できることである。

#### 【0017】

本発明の別の利点は、そのスタック型OLEDデバイスがランプに有効に使用できることである。

#### 【0018】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の有機ELユニット及びドープト有機コネクタを有するスタック型OLEDの構造と性能をより完全に理解するため、従来技術のスタック型OLEDを、図1を参照して説明する。

#### 【0019】

図1に示す従来技術のスタック型OLED100はいくつものOLEDユニットを有している。説明を簡単にするため、例として三つのスタックを示す。OLEDユニット1、2及び3はそれらユニット自体のアノード(11、21及び31)、カソード(13、23及び33)並びに有機EL媒体(12、22及び32)を有している。スタック型OLED100の各OLEDユニットのアノードは好ましくは透明であり、インジウム・スズ酸化物(ITO)で製造される。スタック型OLED100の各OLEDユニットのカソードは好ましくは透明であり、金属又はダイヤモンド様炭素で製造される。スタック型OLED100の各OLEDユニットの有機EL媒体は、好ましくは、一つのHTL、少なくとも一つの発光層(LEL)及び一つのETLを有している。上記のように、スタック型OLED100の各OLEDユニットはそれ自体の電極のセットを有しているので、その

10

20

30

40

50

光吸収の問題は重大な問題であろう。

#### 【0020】

図2は本発明のスタック型OLED200を示す。このスタック型OLEDはアノード210とカソード240を有し、それらのうち少なくとも一方が透明である。そのアノードとカソードの間に、N個の有機ELユニット220が配置されている（但しNは2以上である）。これらの有機ELユニットは、互いに及びアノードとカソードに対して直列にスタックされて220.1～220.Nで標示され、そして220.1は第一ELユニット（アノードに隣接）であり、220.NはN番目のユニット（カソードに隣接）である。Nが3以上である場合、アノード又はカソードに隣接していない有機ELユニットがあり、これらのユニットは中間有機ELユニットと呼ぶことができる。二つの隣り合った有機ELユニットの間にドーフト有機コネクタ230が配置されている。N個の有機ELユニットと結合した合計N-1個のドーフト有機コネクタがあり、それらは230.1～230.(N-1)と標示されている。有機コネクタ230.1は有機ELユニット220.1と220.2の間のドーフト有機コネクタであり、そして230.(N-1)は有機ELユニット220.(N-1)と220.Nの間に配置されたドーフト有機コネクタである。スタック型OLED220は導線260によって、電源250に接続されている。

10

#### 【0021】

スタック型OLED200は、電源250によって生成する電位を、一对の接触電極すなわちアノード210とカソード240の間に、アノード210がカソード240に対してより高い正の電位にあるように印加することによって作動される。この外部から印加される電位は、これらN個の有機ELユニット各々の電気抵抗に比例して、これらユニットの間に分布している。そのスタック型OLEDを横切る該電位は、正孔（正電荷のキャリア）をアノード210から第1番目の有機ELユニット220.1中に注入させ、かつ電子（負電荷のキャリア）をカソード240からN番目の有機ELユニット220.N中に注入させる。と同時に、電子と正孔が、各ドーフト有機コネクタ（230.1～230.(N-1)）において発生し、そしてこれらコネクタから分離する。例えば、ドーフト有機コネクタ230.(x-1)（ $1 < x \leq N$ ）中に発生した電子はアノードの方に向かい、隣接する有機ELユニット220.(x-1)中に注入される。同様に、ドーフト有機コネクタ230.(x-1)中に発生した正孔はカソードの方に向かい、隣接する有機ELユニット220.x中に注入される。続いて、これらの電子と正孔は、それらの対応するELユニットにおいて再結合して光を発生し、その光がOLEDの単一もしくは複数の透明電極を通じて観察される。

20

30

#### 【0022】

スタック型OLEDの有機ELユニットの数は、原則として2以上である。スタック型OLEDの有機ELユニットの数は、 $cd/A$ の単位で表される輝度効率が改善されるか又は最大になるような数であることが好ましい。

#### 【0023】

##### デバイスのアーキテクチャ

##### 有機電場発光(EL)ユニット

スタック型OLED200の各有機ELユニット220は、正孔と電子の輸送及び電子-正孔の再結合を維持して光を発生する。各有機ELユニット220は単一の層又は複数の層を備えていてもよい。有機ELユニット220は、当該技術分野で知られている低分子OLED材料もしくは高分子LED材料又はこれらを組合せて製造することができる。本発明の有機ELユニットとして使用できる多種類の有機EL多層構造体と材料が当該技術分野で知られている。本発明のスタック型OLEDデバイスの各有機ELユニットは他のユニットと同じか又は異なってもよい。いくつかの有機ELユニットは高分子型LEDであってもよく、そして残りのユニットは低分子型OLEDでもよい。各有機ELユニットは、性能を最適化するため又は望ましい特性、例えばOLEDスタックを通る光透過、駆動電圧、輝度効率、発光カラー、製造適性、デバイスの安定性などを達成するために選択することができる。

40

50

## 【0024】

図3は、スタック型OLED300として、本発明の非限定的で有用な実施態様を示す。図3には、N個の有機ELユニット320があり、そのユニットは各々HTL323とETL327を含んでいる。この基本的なユニットの層構造は便宜上HTL/ETLで表す。また、ドーフト有機コネクタ230が有機ELユニットの間に設けられ、上記のように機能する。デバイス300において、これらのドーフト有機コネクタによって、一つの有機ELユニットのHTLへの正孔注入及び隣の有機ELユニットのETLへの電子注入が容易になる。各有機ELユニット内での正孔と電子のキャリアの輸送はそれぞれHTLとETLによって維持される。各有機ELユニット内のHTL/ETL界面又はその近くで正孔と電子のキャリアが再結合して、発光する(電場発光)。各有機ELユニット内のHTLは323.1~323.Nで標示され、この実施態様では、323.1がアノードの隣の有機ELユニット320.1のHTLであり、そして323.Nがカソードの隣の有機ELユニット320.NのHTLである。同様に、各有機ELユニットのETLは327.1~327.Nで標示される。各有機ELユニットのHTLは、使用される材料、層の厚さ、蒸着方法などが同じでも異なってもよい。デバイスのHTLの特性は、望ましい性能もしくは特徴、例えばOLEDスタックを通る光透過、駆動電圧、輝度効率、発光カラー、製造適性、デバイスの安定性などを達成するため個々に最適化することができる。同じことがETLにも当てはまる。正孔注入層(HIL)321.1をアノード210と第一HTL323.1の間に設けることは、必要ではないが、好ましい。また、電子注入層(EIL)329.Nも、カソードと最後のETL327.Nの間に設ける方が好ましいが、必要ではない。HILとEILの両者は、電極からの電荷の注入を改善する。図3には示していないが、有機ELユニットはHTLとドーフト有機コネクタの間にHILを任意に備えていてもよい。同様に、有機ELユニットは、ETLとドーフト有機コネクタの間にEILを任意に備えていてもよい。

10

20

## 【0025】

図4は、本発明のスタック型OLEDの別の有用な実施態様400を示し、そのスタック型OLED400では、有機ELユニット420が、HTLとETLの間に配置された発光層(LEL)325を備えている。このユニット構造は便宜上HTL/LEL/ETLと標示する。この実施態様では、正孔と電子のキャリアの再結合と電場発光は主としてLELで起こる。各有機ELユニットのLELは325.1~325.Nで標示し、この実施態様では、325.1がアノードの隣の有機ELユニット420.1のLELであり、325.Nがカソードの隣の有機ELユニット420.NのLELである。このデバイスのLELの特性は、望ましい性能又は特徴、例えばOLEDスタックを通る光透過、駆動電圧、輝度効率、発光カラー、製造適性、デバイスの安定性などを達成するため個々に最適化することができる。HTL、ETL、HIL及びEILについての上記説明は図4にも当てはまる。

30

## 【0026】

スタック型OLEDの駆動電圧を最小限にするため、各有機ELユニットを、電場発光効率を損うことなくできるだけ薄くすることが望ましい。各有機ELユニットは、厚さが500nm未満が好ましく、2~200nmの方が一層好ましい。また有機ELユニット内の各層は厚さが200nm以下であることが好ましい。

40

## 【0027】

ドーフト有機コネクタ

隣接する有機ELユニット間に設けられたドーフト有機コネクタは、この接続部が電子と正孔を隣接する有機ELユニットへ有効に注入するために必要であるから重要である。本発明のドーフト有機コネクタは各々、少なくとも一つのn形ドーフト有機層又は少なくとも一つのp形ドーフト有機層又はこれらの層の組合せを含んでいる。該ドーフト有機コネクタは、好ましくは、互いに隣接して配置されたn形ドーフト有機層とp形ドーフト有機層の両者を含みp-nヘテロ接合を形成している。また、n形ドーフト有機層がアノード側に配置され、そしてp形ドーフト有機層がカソード側に配置されることが好ましい。こ

50

の配置構成の非限定例を図5に示すが、この例では二つのスタック型有機ELユニット320.1と320.2がある。ETL、HTL、HIL及びEILの定義は先に定義したのと同じである。スタック型OLED500において、n形ドーフト有機層237はETL327.1とp形ドーフト有機層233の間に設けられている。p形ドーフト有機層233はn形ドーフト有機層237とHTL323.2の間に設けられている。n形ドーフト有機層又はp形ドーフト有機層又は両者(p-n接合)の選択は、有機ELユニットが含んでいる有機材料に一部依存している。各コネクタは、特定セットの有機ELユニットによって最良の性能を得るため最適化することができる。この最適化には材料、層厚、蒸着のモードなどを選択することが含まれる。

#### 【0028】

10

n形ドーフト有機層は、その有機層がドーピングの後に半導電性を有し、この層を通る電流が実質的に電子によって運ばれることを意味する。p形ドーフト有機層は、その有機層がドーピングの後に半導電性を有し、この層を通る電流が実質的に正孔によって運ばれることを意味する。p-nヘテロ接合は、p形層とn形層が互いに接触するとき形成される界面領域(又は接合)を意味する。

#### 【0029】

各ドーフト有機コネクタ内のn形ドーフト有機層は、ホスト有機材料と少なくとも1種のn形ドーパントを含有している。n形ドーフト有機層のホスト材料は、低分子材料又は高分子材料又はその組合せを含んでいてもよく、そして電子の輸送を支援できることが好ましい。各ドーフト有機コネクタ内のp形ドーフト有機層は、ホスト有機材料と少なくとも一種のp形ドーパントを含有している。そのホスト有機材料は、低分子材料又は高分子材料又はその組合せを含有していてもよく、そして正孔の輸送を支援できることが好ましい。場合によっては、同じホスト材料が上記の正孔と電子の両者の輸送特性を示す場合、その同じホスト材料を、n形とp形のドーフト有機層の両方に使用することができる。そのn形ドーフト濃度又はp形ドーフト濃度は、好ましくは0.01~10容量%の範囲内である。各ドーフト有機コネクタの全厚は一般に100nm未満であり、好ましくは約1~100nmの範囲内である。

20

#### 【0030】

従来のOLEDデバイスに使用されている有機電子輸送材料は、上記n形ドーフト有機層用に有用なクラスのホスト材料である。好ましい材料は、金属キレートオキシノイド化合物であり、オキシシ(一般に8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリンとも呼ぶ)自体のキレート類、例えばトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムがある。他の材料としては、Tang(米国特許第4,356,429号)が開示しているような各種のブタジエン誘導体、VanSlyke及びTangら(米国特許第4,539,507号)が開示しているような各種の複素環式蛍光増白剤、トリアジン類、ヒドロキシキノリン誘導体及びベンゾアゾール誘導体がある。Murataら(Applied Physics Letters, 80巻189頁2002年)が報告している2,5-ビス(2',2''-ビピリジン-6-イル)-1,1'-ジメチル-3,4-ジフェニルシラシクロペンタジエンなどのシロール誘導体も有用なホスト材料である。

30

#### 【0031】

ドーフト有機コネクタのn形ドーフト有機層のn形ドーパントとして使用される材料としては、4.0eV未満の仕事関数を有する金属又は金属化合物である。特に有用なドーパントとしては、アルカリ金属、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属及びアルカリ土類金属化合物がある。用語「金属化合物」には、有機金属錯体、金属の有機塩と無機塩、酸化物及びハロゲン化合物がある。金属含有n形ドーパントのクラスの中で、Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Dy又はYb及びその化合物が特に有用である。また、ドーフト有機コネクタのn形ドーフト有機層のn形ドーパントとして使用される材料として、強力な電子供与特性を有する有機還元剤も含まれる。用語「強力な電子供与特性」は、その有機ドーパントが、少なくともいくらかの電子電荷をホストに供与してそのホストと電荷移動錯体を形成できなければならないこ

40

50

とを意味するものである。有機分子の例としては、限定されないが、ビス（エチレンジチオ）ーテトラチアフルバレン（BEDT-TTF）、テトラチアフルバレン（TTF）及びその誘導体がある。ポリマーホストの場合、そのドーパントは、上記材料のいずれでもよく、又は少量成分としてホストに対して分子分散するかもしくはホストと共重合した材料でもよい。

#### 【0032】

従来のOLEDデバイスに使用される正孔輸送材料は、p形ドーフト有機層用に有用なクラスのホスト材料である。好ましい材料としては、炭素原子とのみ結合する少なくとも一つの三価の窒素原子を有する芳香族第三級アミンがある。なおその炭素原子のうち少なくとも一つは芳香族リングのメンバーである。上記芳香族第三級アミンは、一形態として、モノアリアルアミン、ジアリアルアミン、トリアリアルアミン又は高分子量アリアルアミンなどのアリアルアミンでよい。1又は2以上のビニルラジカルで置換されている及び／又は少なくとも一つの活性水素含有基を含有する他の適切なトリアリアルアミンを、Brantilyら（米国特許第3,567,450号及び同第3,658,520号）が開示している。より好ましいクラスの芳香族第三級アミンは、VanSlyk及びTangら（米国特許第4,720,432号と同第5,061,569号）が述べている少なくとも二つの芳香族第三級アミン部分を含有しているアミンである。その例としては、限定されないが、N,N'-ジ（ナフタレン-1-イル）-N,N'-ジフェニルベンジジン（NPB）及びN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス（3-メチルフェニル）-1,1-ビフェニル-4,4'-ジアミン（TPD）及びN,N,N',N'-テトラナフチルベンジジン（TNB）がある。

#### 【0033】

ドーフト有機コネクタのp形ドーフト有機層のp形ドーパントとして使用される材料は、強力な電子求引特性を有する酸化剤である。用語「強力な電子求引特性」は、その有機ドーパントが、いくらかの電子電荷をホストから受け取って、ホストと電荷移動錯体を形成できなければならないことを意味するものである。そのいくつかの例としては、限定されないが、2,3,5,6-テトラフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン（F<sub>4</sub>-TCNQ）とTCNQの他の誘導体などの有機化合物、ならびにヨウ素、FeCl<sub>3</sub>、SbCl<sub>5</sub>及びいくつかの他ハロゲン化金属などの無機酸化剤がある。ポリマーホストの場合、そのドーパントは、上記材料のいずれでもよく又は少量成分としてホストに対して分子分散するかもしくはホストと共重合した材料でもよい。

#### 【0034】

n形又はp形のドーフト有機層用のホストとして使用できる材料の例としては、限定されないが、下記式Fで表され米国特許第5,972,247号に述べられている各種アントラセン誘導体；特定のカルバゾール誘導体、例えば4,4'-ビス（9-ジカルバゾリル）-ビフェニル（CBP）；ならびにジスチルアレーン誘導体、例えば4,4'-ビス（2,2'-ジフェニルビニル）-1,1'-ビフェニル及び米国特許第5,121,029号に記載されているものがある。

#### 【0035】

本発明のドーフト有機コネクタを製造するのに使用される材料は、発光される光を実質的に透過する。

#### 【0036】

##### 本発明の有用性

本発明は、大部分のOLEDデバイスの配置構成に採用することができる。その配置構成としては、単一のアノードとカソードからなる非常に簡単な構造のものからより複雑なデバイス、例えばパッシブ型及びアクティブ型のディスプレイなどまでである。パッシブ型ディスプレイは、アノードとカソードの直交アレイを含み、それらの交差部分に画素を形成し、そしてその画素は各々、他の画素とは独立に電気で付勢することができるOLEDデバイスとして作動する。アクティブ型ディスプレイの場合、OLEDデバイスのアレイ（画素）は、各画素が独立して、薄膜トランジスタ（TFT）によって独立に付勢され制御

されるようにTFTに接触して形成される。いずれのデバイスも、スタック型OLEDを作動させるのに必要な電圧を発生する手段を具備しなければならないことが分かる。

#### 【0037】

本発明は、全面照明、面カラーディスプレイ、フルカラーディスプレイ（例えば、セル電話、PDA、コンピュータスクリーン、テレビジョンセットなど）、ヘッドアップディスプレイ、マイクロディスプレイ、及び明るさもしくは寿命を改良する必要があるデバイスなどの用途に有利に使用できる。

#### 【0038】

##### 白色発光デバイス

本発明は、RGBスタックを使用することによって、従来技術のOLEDデバイスに比べて、効率と作動寿命が大きく改良された白色光を発生させることができる。この改良された白色光を発生するスタック型OLEDの一用途は、一般的な目的すなわち面照明の用途であるが、その場合、大表面積から生じる高い輝度が望ましい。図7は面照明デバイスすなわちランプ350として使用できる白色発光構造の一例を示す。図7では、アノード210が透明基板210の上に形成されている。交流電源253が、電線260によってランプのカソード240とアノード210に電流を提供するDC/パルスコンバータ252に接続されている。この例では、有機ELユニット220.1がブルー光を発光し、有機ELユニット220.2がグリーン光を発光し、そして有機ELユニット220.3がレッド光を発光する。各有機ELユニットからの発光の強度と厳正な色相は、それらが組み合わせられて白色光又は白色光に近い光を生成するように選択される。ドープト有機コンタ230.1と230.2は先に定義したのと同じである。白色に見える光を生成するために使用できる有機ELユニットの他の多くの組合せがある。例えば、ブルー光とイエロー光又はレッド光とシアン光又はグリーン光とマゼンタ光を発光する2層構造体を使用して白色光を生成させることができる。いずれの場合も、これらのユニットは複数回組み合わせることができる。例えば単一デバイスにいくつものRGBスタックを使用できる。

#### 【0039】

別の用途は、白色光を各画素が発生し、その白色光がRGBフィルタを使用してフィルタされるフルカラーディスプレイの用途である。すなわち、RGBフィルタがディスプレイと視聴者の間に設けられる。これによって製造が簡単になる。というのはOLEDデバイスを組み立てた後にRGBフィルタを適用することは、RGB発光画素をパターン化するより一般に容易だからである。このRGBフィルタ法は、製造上の利点はあるが、フィルタが生成した光を大量に消費するので、効率が大きく低下せざるを得ない。本発明の高効率のRGBスタックは、従来技術の従来のパターン化発光RGB OLEDに比べて効率が損われることのないフィルタされたRGBディスプレイをつくることができ、しかも製造面での利点を維持する。

図8と9は、フルカラーマトリックスディスプレイを製造するのに使用できる白色光発光スタック型OLEDデバイスのマトリックスアレイの非限定的例を示す。図8は、各スタック型OLEDデバイス（すなわち各画素）を独立して付勢するのに使用できる電気回路の一例を示す切欠き図である。このマトリックスアレイは通常、アクティブマトリックスアレイと呼ばれている。そのアクティブマトリックスマトリックスアレイは、X方向の信号線X1、X2、…、Xn；Y方向の信号線Y1、Y2、Y3、…、Ym；電源（Vdd）線Vdd1、Vdd2、Vdd3、…、Vddn；切換え用薄膜トランジスタ（TFT）TS11、TS21、TS23、…、TS12、TS22、TS23、…、TS31、TS32、TS33、…、TSnm；電流制御用薄膜トランジスタ（TFT）TC11、TC21、TC31、…、TC12、TC22、TC23、TC31、TC32、TC33、…、TCnm；スタック型OLEDデバイスEL11、EL21、EL31、…、EL12、EL22、EL23、…、EL31、EL32、EL33、…、ELnm；コンデンサC11、C21、C31、…、C12、C22、C23、…、C31、C32、C33、…、Cnm；X方向の駆動回路207；Y方向の駆動回路208などで構成されている。ここで、X方向の信号線X1-Xnのうちの一つとY方向の信号線Y7-Ymのう

ちの一つによって画素が一つだけ選択された、切換え用薄膜トランジスタTSがこの画素において「on」状態になり、このため電流制御用薄膜トランジスタTCが「on」状態になる。こうして、電源線Vddから送られた電流が、有機EL画素中を流れ、その結果、発光が起こる。

#### 【0040】

図9は、フルカラーマトリックスディスプレイ600の三つの画素を示す断面略図である。ディスプレイ600は、スタック型有機電場発光デバイス(ELnm)のアレイ及びこれらデバイスと整合しているカラーフィルタのアレイからの白色光発光を利用する。これらカラーフィルタは該デバイスと視聴者の間に設置される。透明な支持体601(一般にガラス又は石英)の上に、透明な有機絶縁層602と603ならびに該アレイ中の個々のスタック型OLEDデバイス又は画素を駆動するのに必要な導線、コンデンサ及びトランジスタが設けられている。わかりやすくするため、各画素内の導線、コンデンサ及びトランジスタは、ブロックELC11、ELC12及びELC13によって示され、これらはそれぞれEL11、EL12及びEL13を駆動する。有機絶縁層602の上に、光学的に透明なアノードパッド610のアレイが設けられ、それらパッドは導線606によってELC11、ELC12及びELC13に接続されている。なおその導線606は光学的に透明であってもなくてもよい。有機絶縁体603が、有機絶縁体602とアノードパッド610の上に設置され、該アノードパッドを示すためパターン化されている。アノードパッドと有機絶縁体603の上に、白色光発光を発生するのに必要な、本発明に教示されている2以上の有機ELユニットとドープト有機コネクタのスタックを含む白色光発光有機層605が設置されている。例えば、レッド発光ユニット、グリーン発光ユニット及びブルー発光ユニットのスタック又はブルー発光ユニットとイエロー発光ユニットのスタックはすべて有効である。これら有機ELユニットはディスプレイデバイス全体の上に蒸着することができる。これに続いて、各スタック型OLEDデバイスに対して共通のカソード640が蒸着される。付勢されると、白色光が、透明アノード610、透明有機絶縁体602をとおり、次に透明基板601を通して発光される。各スタック型OLEDデバイス(画素)の発光面積は、アノードとの接触面積によって規定される。白色光を発光する有機電場発光デバイスのマトリックスアレイに対して反対側の透明基板の表面の上に、各画素と整合して配置されているレッド(651)、グリーン(652)及びブルー(653)のフィルタのアレイが設置されている。したがって、図9では、EL11で発生した白色光はレッドに見え、EL12で発生した白色光はグリーンに見えそしてEL13で発生した白色光はブルーに見える。ガラス基板の上にカラーフィルタのアレイを蒸着するための材料と方法は、当該技術分野で周知である。

#### 【0041】

##### カラー変換ディスプレイ

本発明の別の用途は、ブルー発光画素を利用し次にカラー変換媒体フィルタを使用してレッドとグリーンの光を発生させ、フルカラーディスプレイをつくるデバイス又はディスプレイでの用途である。あいにくブルー発光OLEDは歴史的に効率が最小でありかつ寿命が最低であった。本発明(例えばブルー発光有機ELユニット)の改良された効率と寿命は、これらのデバイスに、極めて有利に利用することができる。

#### 【0042】

このようなディスプレイの非限定的例を図10に示し、このディスプレイは図8に先に記載したのと同じアクティブマトリックス回路で駆動される。フルカラーマトリックスディスプレイ600は、図9にてディスプレイ600について先に記載したのと同じ要素を多数有しているが、ブルー発光スタック型有機電場発光デバイスのアレイ及びそのブルー発光デバイスと整合しているカラー変換フィルタのアレイを利用している。そのカラー変換フィルタはこれらデバイスと視聴者の間に設置されている。マトリックスディスプレイ660内のブルー光発光有機層665は、2以上のブルー発光有機ELユニットのスタックを含んでいる。ブルー光発光有機電場発光デバイスのマトリックスアレイに対して反対側の透明基板の表面上に、各画素と整合して配置されているブルーからレッドへ(661

）及びブルーからグリーンへ（６６２）のカラー変換フィルタのアレイが設置されている。これらのフィルタはブルー光を吸収して、レッド又はグリーンを蛍光発光する。ブルー発光領域６６３は、フィルタが全く不要であるが、透明材料又は色相を調節するためのブルートリミングフィルタを備えていてもよい。したがって、図１０ではＥＬ１１が発生するブルー光はレッドに見え、ＥＬ１２が発生するブルー光はグリーンに見え、そしてＥＬ１３が発生するブルー光はブルーに見える。ガラス基板の上にカラー変換フィルタのアレイを蒸着するための材料と方法は、当該技術分野で周知である。

#### 【００４３】

##### 三重項発光体

Ir (ppy)<sub>3</sub>などの三重項発光体ドーパントが、低い明るさで作動させると高い効率を発揮することが分かっている。あいにく、高い明るさで作動させると、デバイスの寿命のみならず効率は急速に低下する。本発明（例えば三重項発光体を有する有機ＥＬユニットのスタック）は、低電流密度で作動させることによって三重項発光体の高い効率を完全に利用して、安定性を犠牲にすることなく高い明るさを達成できるようにする。

##### 面カラーディスプレイ

細かくパターン化された画素が望ましくない面カラーディスプレイの場合、従来のOLEDによって正確な色相（例えば企業のロゴの場合のように）を達成することが困難なことがある。正しい色相を発光する安定で有効な発光色素がない場合が多い。代わりに、正しい色相を得るため、レッド、グリーン又はブルーの発光材料を混合することを試みることはできるが、これらの材料は有意に相互作用を行うので、この試みの目的達成は非常に困難である。例えば、レッド発光ドーパントは、ブルー発光ドーパントを消光することが多い。本発明の効率の利点に加えて、各スタックに使用される有機ＥＬユニットを選択して、望ましいどんな色相でも容易に得ることができる。この点について、有機ＥＬユニット間の相互作用は最小限である。

#### 【００４４】

##### フルカラー画素化ディスプレイ

本発明は、RGB画素として働く、レッドだけ、グリーンだけ及びブルーだけの有機ＥＬユニットの個々のOLEDスタックをつくることによって、フルカラーマトリックスディスプレイに使用できる。すなわち、スタック中の各有機ＥＬユニットは、ほぼ同じカラーを発光するように設計される。本発明の大きく改良された輝度効率は、多くの方式で利用することができる。例えば、従来のOLEDデバイスに比べて、デバイスの安定性を犠牲にすることなくフルカラーディスプレイの明るさを大きく増大することができる。

#### 【００４５】

このディスプレイの配置構成の非限定的例を図１１に示してあるが、これは図８に先に示したのと同じアクティブマトリックス回路で駆動される。フルカラーマトリックスディスプレイ６８０は、図９に示すディスプレイ６００について先に述べたのと同じ要素を多数有している。マトリックスディスプレイ６８０にフィルタアレイは全く不要である。レッド（６８１）、グリーン（６８２）及びブルー（６８３）を発光する有機層のマトリックスアレイが設けられており、各々、レッド、グリーン又はブルーそれぞれの２以上の有機ＥＬユニットのスタックを含んでいる。これらの有機層は、アノードパッドと整合して、デバイスの上にパターン化されている。したがって、図１１において、ＥＬ１１はレッドに見え、ＥＬ１２はグリーンに見え、そしてＥＬ１３はブルーに見える。

#### 【００４６】

##### その他のデバイス構成

##### 基板

スタック型OLEDデバイスは、典型的には支持基板の上に設けられる。ここで、スタック型OLEDのカソード又はアノードのいずれが基板に接していてもよい。便宜上、基板に接する電極を底部電極と称している。通常、該底部電極はアノードであるが、本発明はその構成に限定されるものではない。基板は、意図される発光方向に依存して、透光性又は不透明のいずれかであることができる。ＥＬ発光を基板を介して観察する場合には透光



性が望まれる。このような場合、透明なガラス又はプラスチックが通常用いられる。EL発光を上部電極を介して観察する用途の場合には、底部支持体の透過性は問題とならないため、透光性、吸光性又は光反射性のいずれであってもよい。この場合の用途向け支持体には、ガラス、プラスチック、半導体材料、セラミックス及び回路基板材料が含まれるが、これらに限定はされない。もちろん、このようなデバイス構成には、透光性の上部電極を提供する必要がある。

#### 【0047】

##### アノード

EL発光をアノード210を介して観察する場合には、当該アノードは当該発光に対して透明又は実質的に透明であることが必要である。本発明に用いられる一般的な透明アノード材料はインジウム錫酸化物（ITO）及び酸化錫であるが、例示としてアルミニウム又はインジウムをドーブした酸化亜鉛（IZO）、マグネシウムインジウム酸化物及びニッケルタングステン酸化物をはじめとする他の金属酸化物でも使用することができる。これらの酸化物の他、アノード210には、窒化ガリウムのような金属窒化物、セレン化亜鉛のような金属セレン化物、及び硫化亜鉛のような金属硫化物を使用することもできる。EL発光をカソード電極を介してのみ観察する用途の場合には、アノードの透過性は問題とならず、透明、不透明又は反射性を問わずいずれの導電性材料でも使用することができる。このような用途向けの導体の例として、金、イリジウム、モリブデン、パラジウム及び白金が挙げられるが、これらに限定はされない。典型的なアノード材料は、透過性であってもそうでなくても、4.1 eV以上の仕事関数を有する。望ましいアノード材料は、一般に、蒸発法、スパッタ法、化学的気相成長（CVD）法又は電気化学法のような適当な手段のいずれかによって付着される。アノードは、周知のフォトリソグラフ法によってパターン化することもできる。

10

20

#### 【0048】

##### 正孔注入層（HIL）

常に必要であるわけではないが、アノード210と正孔輸送層323との間に正孔注入層321を設けることがしばしば有用となる。正孔注入性材料は、後続の有機層のフィルム形成性を改良し、かつ、正孔輸送層への正孔注入を促進するのに役立つことができる。正孔注入層に用いるのに好適な材料として、米国特許第4,720,432号明細書に記載されているポルフィリン系化合物や、米国特許第6,208,075号明細書に記載されているプラズマ蒸着フルオロカーボンポリマーが挙げられる。有機ELデバイスに有用であることが報告されている別の代替りの正孔注入性材料が、欧州特許出願公開第0891121号及び同第1029909号明細書に記載されている。

30

#### 【0049】

##### 正孔輸送層（HTL）

有機ELデバイスの正孔輸送層323は、芳香族第三アミンのような少なくとも1種の正孔輸送性化合物を含む。芳香族第三アミンとは、その少なくとも一つが芳香族環の環員である炭素原子にのみ結合している3価窒素原子を1個以上含有する化合物であると解される。一つの形態として、芳香族第三アミンはアリアルアミン、例えば、モノアリアルアミン、ジアリアルアミン、トリアリアルアミン又は高分子アリアルアミンであることができる。トリアリアルアミン単量体の例が、米国特許第3180730号（Klupfelら）に示されている。1以上のビニル基で置換された、及び／又は少なくとも一つの活性水素含有基を含む、その他の好適なトリアリアルアミンが、譲受人共通の米国特許第3567450号及び同第3658520号（Brantleyら）に記載されている。

40

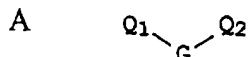
#### 【0050】

より好ましい種類の芳香族第三アミンは、米国特許第4720432号及び同第5061569号に記載されているような芳香族第三アミン部分を2個以上含有するものである。このような化合物には、下記構造式（A）で表わされるものが含まれる。

#### 【0051】

##### 【化1】

50



## 【 0 0 5 2 】

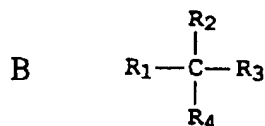
上式中、 $\text{Q}_1$  及び  $\text{Q}_2$  は各々独立に選ばれた芳香族第三アミン部分であり、そして  $\text{G}$  は、アリーレン、シクロアルキレン又は炭素－炭素結合のアルキレン基のような結合基である。一つの実施態様において、 $\text{Q}_1$  及び  $\text{Q}_2$  の少なくとも一方は、多環式縮合環構造体（例、ナフタレン）を含有する。 $\text{G}$  がアリール基である場合、それはフェニレン部分、ビフェニレン部分又はナフタレン部分であることが便利である。

10

構造式（A）を満たし、かつ、2つのトリアリールアミン部分を含有する有用な種類のトリアリールアミンは、下記構造式（B）で表わされる。

## 【 0 0 5 3 】

## 【 化 2 】



20

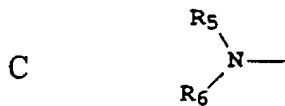
## 【 0 0 5 4 】

上式中、 $\text{R}_1$  及び  $\text{R}_2$  は、各々独立に、水素原子、アリール基もしくはアルキル基を表わすか、又は、 $\text{R}_1$  及び  $\text{R}_2$  は一緒にシクロアルキル基を完成する原子群を表わし、そして  $\text{R}_3$  及び  $\text{R}_4$  は、各々独立に、アリール基であってそれ自体が下記構造式（C）で示されるようなジアリール置換型アミノ基で置換されているものを表わす。

30

## 【 0 0 5 5 】

## 【 化 3 】



40

## 【 0 0 5 6 】

上式中、 $\text{R}_5$  及び  $\text{R}_6$  は各々独立に選ばれたアリール基である。一つの実施態様において、 $\text{R}_5$  及び  $\text{R}_6$  の少なくとも一方は、多環式縮合環構造体（例、ナフタレン）を含有する。

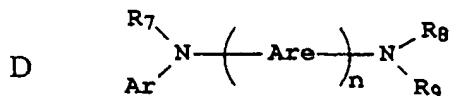
別の種類の芳香族第三アミンはテトラアリールジアミンである。望ましいテトラアリールジアミンは、アリーレン基を介して結合された、構造式（C）で示したようなジアリールアミノ基を2個含む。有用なテトラアリールジアミンには、下記構造式（D）で表わされ

50

るものが含まれる。

【0057】

【化4】



10

【0058】

上式中、Areは各々独立に選ばれたアリーレン基、例えば、フェニレン又はアントラセン部分であり、

nは1～4の整数であり、そして

Ar、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>及びR<sub>9</sub>は各々独立に選ばれたアリール基である。

典型的な実施態様では、Ar、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>及びR<sub>9</sub>の少なくとも一つが多環式縮合環構造体（例、ナフタレン）である。

【0059】

上記構造式（A）、（B）、（C）、（D）の各種アルキル、アルキレン、アリール及びアリーレン部分も、各々それ自体が置換されていてもよい。典型的な置換基として、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、並びにフッ化物、塩化物及び臭化物のようなハロゲンが挙げられる。各種アルキル及びアルキレン部分は、典型的には約1～6個の炭素原子を含有する。シクロアルキル部分は3～約10個の炭素原子を含有し得るが、典型的には、シクロペンチル、シクロヘキシル及びシクロヘプチルの環構造体のように、5個、6個又は7個の環炭素原子を含有する。アリール部分及びアリーレン部分は、通常はフェニル部分及びフェニレン部分である。

20

【0060】

正孔輸送層は、芳香族第三アミン化合物の単体又は混合物で形成することができる。具体的には、構造式（B）を満たすトリアリールアミンのようなトリアリールアミンを、構造式（D）が示すようなテトラアリールジアミンと組み合わせて使用することができる。トリアリールアミンをテトラアリールジアミンと組み合わせて使用する場合、後者を、トリアリールアミンと電子注入及び輸送層との間に挿入された層として配置する。以下、有用な芳香族第三アミンを例示する。

30

1, 1-ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）シクロヘキサン

1, 1-ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）-4-フェニルシクロヘキサン

4, 4'-ビス（ジフェニルアミノ）クアドリフェニル

ビス（4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル）-フェニルメタン

N, N, N-トリ（*p*-トリル）アミン

4-（ジ-*p*-トリルアミノ）-4'-[4（ジ-*p*-トリルアミノ）-スチル]スチルベン

40

N, N, N', N'-テトラ-*p*-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル

N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノビフェニル

N, N, N', N'-テトラ-1-ナフチル-4, 4'-ジアミノビフェニル

N, N, N', N'-テトラ-2-ナフチル-4, 4'-ジアミノビフェニル

N-フェニルカルバゾール

4, 4'-ビス[N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ]ビフェニル

4, 4'-ビス[N-（1-ナフチル）-N-（2-ナフチル）アミノ]ビフェニル

4, 4"-ビス[N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ]-*p*-ターフェニル

4, 4'-ビス[N-（2-ナフチル）-N-フェニルアミノ]ビフェニル

50

4, 4' -ビス [N - (3 - アセナフテニル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル  
 1, 5 -ビス [N - (1 - ナフチル) - N - フェニルアミノ] ナフタレン  
 4, 4' -ビス [N - (9 - アントリル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル  
 4, 4'' -ビス [N - (1 - アントリル) - N - フェニルアミノ] - p - ターフェニル  
 4, 4' -ビス [N - (2 - フェナントリル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル  
 4, 4' -ビス [N - (8 - フルオルアンテニル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル  
 4, 4' -ビス [N - (2 - ピレニル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル  
 4, 4' -ビス [N - (2 - ナフタセニル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル  
 4, 4' -ビス [N - (2 - ペリレニル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル  
 4, 4' -ビス [N - (1 - コロネニル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル  
 2, 6 -ビス (ジ - p - トリルアミノ) ナフタレン  
 2, 6 -ビス [ジ - (1 - ナフチル) アミノ] ナフタレン  
 2, 6 -ビス [N - (1 - ナフチル) - N - (2 - ナフチル) アミノ] ナフタレン  
 N, N, N', N' - テトラ (2 - ナフチル) - 4, 4'' - ジアミノ - p - ターフェニル  
 4, 4' -ビス {N - フェニル - N - [4 - (1 - ナフチル) - フェニル] アミノ} ビフェニル  
 4, 4' -ビス [N - フェニル - N - (2 - ピレニル) アミノ] ビフェニル  
 2, 6 -ビス [N, N - ジ (2 - ナフチル) アミン] フルオレン  
 1, 5 -ビス [N - (1 - ナフチル) - N - フェニルアミノ] ナフタレン

10

## 【0061】

20

別の種類の有用な正孔輸送性材料として、欧州特許第1009041号に記載されているような多環式芳香族化合物が挙げられる。さらに、ポリ(N - ビニルカルバゾール) (PVK)、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン及びPEDOT/PPSSとも呼ばれているポリ(3, 4 - エチレンジオキシチオフェン) / ポリ(4 - スチレンスルホネート) のようなコポリマー、といった高分子正孔輸送性材料を使用することもできる。

## 【0062】

発光層 (LEL)

米国特許第4769292号及び同第5935721号に詳述されているように、有機ELユニットの発光層 (LEL) 325は発光材料又は蛍光材料を含み、その領域において電子 - 正孔対が再結合する結果として電場発光が生じる。発光層は、単一材料で構成することもできるが、より一般的には、ホスト材料に単一又は複数種のゲスト化合物をドーピングしてなり、そこで主として当該ドーパントから発光が生じ、その発光色にも制限はない。発光層に含まれるホスト材料は、後述する電子輸送性材料、上述した正孔輸送性材料、又は正孔 - 電子再結合を支援する別の材料もしくはその組合せ、であることができる。ドーパントは、通常は高蛍光性色素の中から選ばれるが、リン光性化合物、例えば、国際公開第98/55561号、同第00/18851号、同第00/57676号及び同第00/70655号に記載されているような遷移金属錯体も有用である。ドーパントは、ホスト材料中、0.01 ~ 10質量%の範囲内で塗布されることが典型的である。ホスト材料として、ポリフルオレンやポリビニルアクリレン (例、ポリ(p - フェニレンビレン)、PPV) のような高分子材料を使用することもできる。この場合、当該高分子ホスト中に低分子ドーパントを分子レベルで分散させること、或いは、当該ホストポリマーに少量成分を共重合させることによりドーパントを添加すること、が可能である。

30

40

## 【0063】

ドーパントとしての色素を選定するための重要な関係は、当該分子の最高被占軌道と最低空軌道との間のエネルギー差として定義されるバンドギャップポテンシャルの対比である。ホストからドーパント分子へのエネルギー伝達の効率化を図るためには、当該ドーパントのバンドギャップがホスト材料のそれよりも小さいことが必須条件となる。

## 【0064】

有用性が知られているホスト及び発光性分子として、米国特許第4769292号、同第5141671号、同第5150006号、同第5151629号、同第5405709

50

号、同第5484922号、同第5593788号、同第5645948号、同第5683823号、同第5755999号、同第5928802号、同第5935720号、同第5935721号及び同第6020078号に記載されているものが挙げられるが、これらに限定はされない。

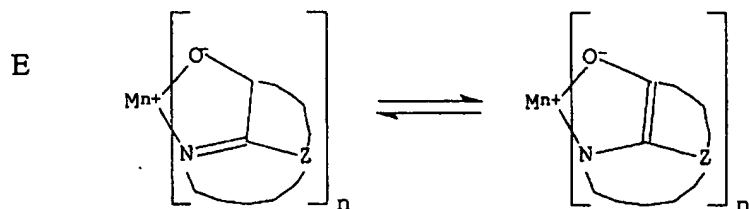
【0065】

8-ヒドロキシキノリン及び類似の誘導体の金属錯体（下記構造式E）は、電場発光を支援することができる有用なホスト化合物の一種であり、特に、500 nmよりも長い波長の光（例、緑色、黄色、橙色及び赤色）を放出させるのに適している。

【0066】

【化5】

10



20

【0067】

上式中、Mは金属を表わし、nは1～4の整数であり、そしてZは、各々独立に、縮合芳香族環を2個以上有する核を完成する原子群を表わす。

上記より、当該金属は1価、2価、3価又は4価になり得ることが明白である。当該金属は、例えば、リチウム、ナトリウムもしくはカリウムのようなアルカリ金属、マグネシウムもしくはカルシウムのようなアルカリ土類金属、アルミニウムもしくはガリウムのような土類金属、又は亜鉛もしくはジルコニウムのような遷移金属であることができる。一般に、有用なキレート化金属であることが知られているものであれば、1価、2価、3価又は4価のいずれの金属でも使用することができる。

30

【0068】

Zは、その少なくとも一つがアゾール環又はアジン環である2個以上の縮合芳香族環を含む複素環式核を完成する。必要であれば、当該2個の必須環に、脂肪族環及び芳香族環の双方を含む追加の環を縮合させてもよい。分子の嵩高さが機能向上を伴うことなく増大することを避けるため、通常は環原子の数を18以下に維持する。

【0069】

以下、有用なキレート化オキシノイド系化合物の例を示す。

CO-1：アルミニウムトリスオキシシン〔別名、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（III）〕

40

CO-2：マグネシウムビスオキシシン〔別名、ビス（8-キノリノラト）マグネシウム（II）〕

CO-3：ビス〔ベンゾ{f}-8-キノリノラト〕亜鉛（II）

CO-4：ビス（2-メチル-8-キノリノラト）アルミニウム（III）-μ-オキソ-ビス（2-メチル-8-キノリノラト）アルミニウム（III）

CO-5：インジウムトリスオキシシン〔別名、トリス（8-キノリノラト）インジウム〕

CO-6：アルミニウムトリス（5-メチルオキシシン）〔別名、トリス（5-メチル-8-キノリノラト）アルミニウム（III）〕

CO-7：リチウムオキシシン〔別名、（8-キノリノラト）リチウム（I）〕

CO-8：ガリウムオキシシン〔別名、トリス（8-キノリノラト）ガリウム（III）〕

50

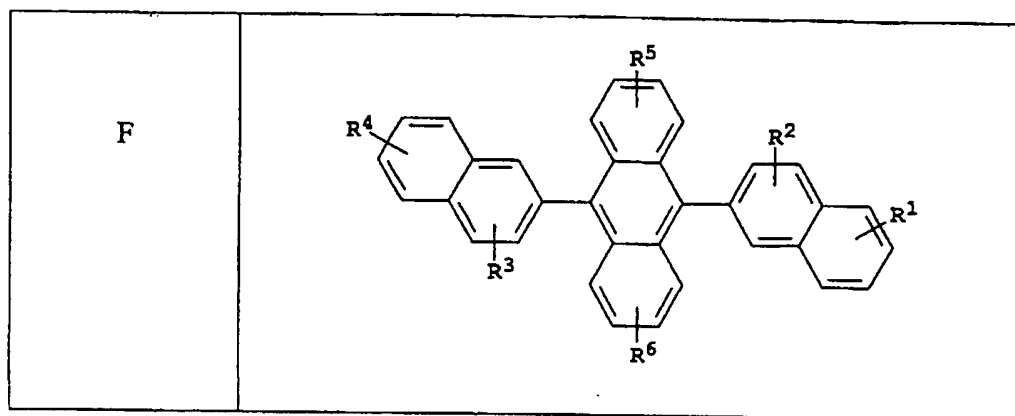
CO-9 : ジルコニウムオキシシ [別名、テトラ (8-キノリノラト) ジルコニウム (I V) ]

【0070】

9, 10-ジ (2-ナフチル) アントラセンの誘導体 (下記構造式 F) は、電場発光を支援することができる有用なホスト化合物の一種であり、特に、400 nm よりも長い波長の光 (例、青色、緑色、黄色、橙色及び赤色) を放出させるのに適している。

【0071】

【化6】



10

20

【0072】

上式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  及び  $R^6$  は、各環上の1又は2以上の置換基であってそれぞれ下記のグループから独立に選ばれるものを表わす。

第1グループ：水素、又は炭素原子数1～24のアルケニル、アルキルもしくはシクロアルキル；

30

第2グループ：炭素原子数5～20のアリール又は置換アリール；

第3グループ：アントラセニル、ピレニルまたはペリレニルの縮合芳香族環の完成に必要な4～24個の炭素原子；

第4グループ：フリル、チエニル、ピリジル、キノリニルその他の複素環式系の縮合芳香族環の完成に必要な炭素原子数5～24のヘテロアリール又は置換ヘテロアリール；

第5グループ：炭素原子数1～24のアルコキシルアミノ、アルキルアミノ又はアリールアミノ；及び

第6グループ：フッ素、塩素、臭素又はシアノ

【0073】

代表例として、9, 10-ジ (2-ナフチル) アントラセン及び2-*t*-ブチル-9, 10-ジ (2-ナフチル) アントラセンが挙げられる。LELのホストとして、9, 10-ビス [4- (2, 2-ジフェニルエテニル) フェニル] アントラセンの誘導体をはじめとする他のアントラセン誘導体も有用となり得る。

40

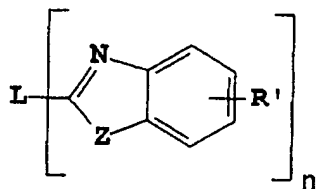
【0074】

ベンズアゾール誘導体 (下記構造式 G) は、電場発光を支援することができる有用なホスト化合物の一種であり、特に、400 nm よりも長い波長の光 (例、青色、緑色、黄色、橙色及び赤色) を放出させるのに適している。

【0075】

【化7】

G



10

## 【0076】

上式中、 $n$ は3～8の整数であり、

$Z$ はO、NR又はSであり、

$R$ 及び $R'$ は、各々独立に、水素、炭素原子数1～24のアルキル（例えば、プロピル、  
t-ブチル、ヘプチル、等）、炭素原子数5～20のアリールもしくはヘテロ原子置換型  
アリール（例えば、フェニル及びナフチル、フリル、チエニル、ピリジル、キノリニルそ  
の他の複素環式系）、ハロ（例、クロロ、フルオロ）、又は縮合芳香族環の完成に必要な  
原子群、であり、また、ベンズアゾール1単位当たり最大4個の $R'$ 基が存在することが  
でき、

20

$L$ は、アルキル、アリール、置換アルキル又は置換アリールからなる結合ユニットであっ  
て、当該複数のベンズアゾール同士を共役的又は非共役的に連結させるものである。

## 【0077】

有用なベンズアゾールの一例として2, 2', 2''-(1, 3, 5-フェニレン)トリス  
[1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール]が挙げられる。

また、米国特許第5121029号に記載されているジスチルアリレン誘導体も、 $LEL$   
のホスト材料として有用である。

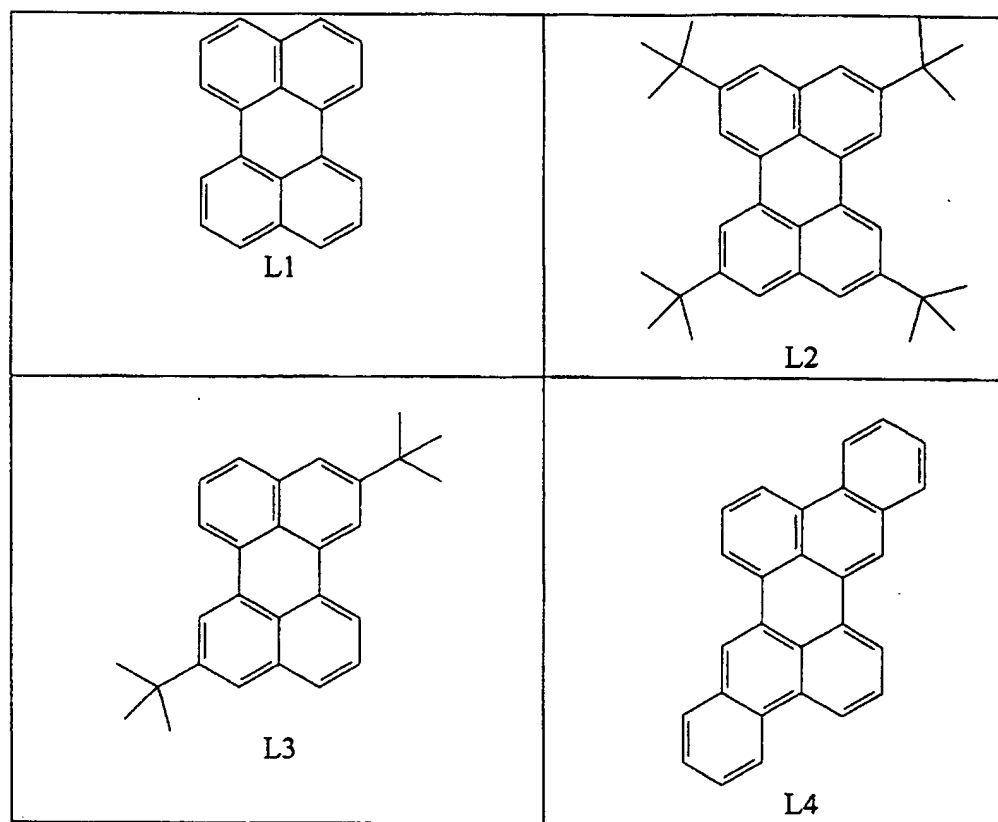
## 【0078】

望ましい蛍光性ドーパントには、アントラセン、テトラセン、キサントゲン、ペリレン、ル  
ブレン、クマリン、ローダミン、キナクリドン、ジシアノメチレンピラン、チオピラン、  
ポリメチン、ピリリウム及びチアピリリウムの各化合物の誘導体、フルオレン誘導体、ペ  
リフランテン誘導体、並びにカルボスチル化合物が包含される。以下、有用なドーパ  
ントの具体例を挙げるが、これらに限定はされない。

30

## 【0079】

## 【化8】

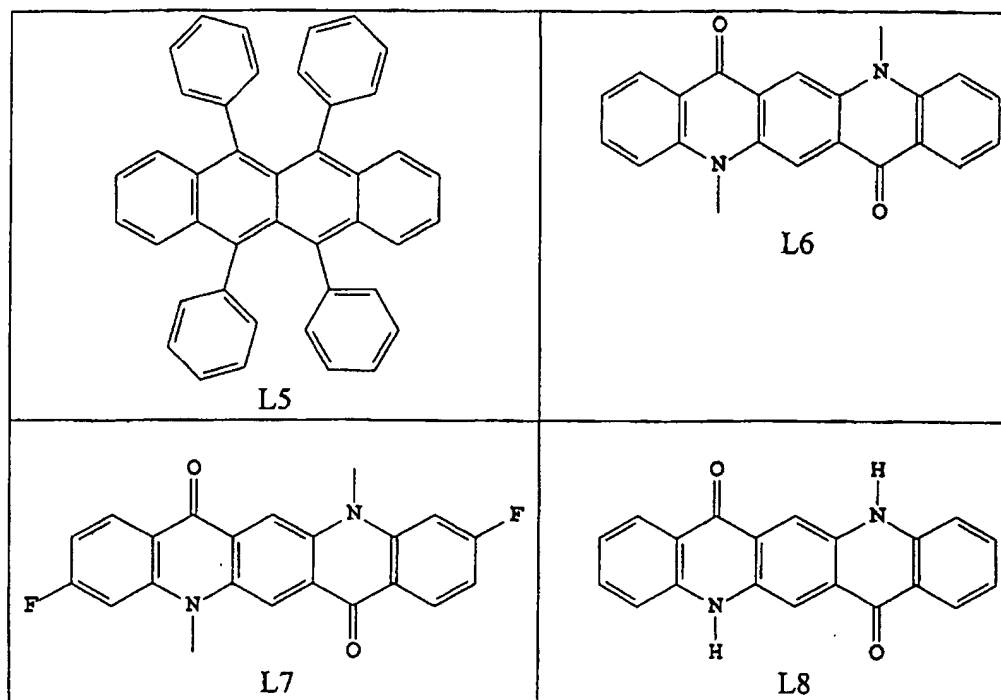


10

20

【化 9】

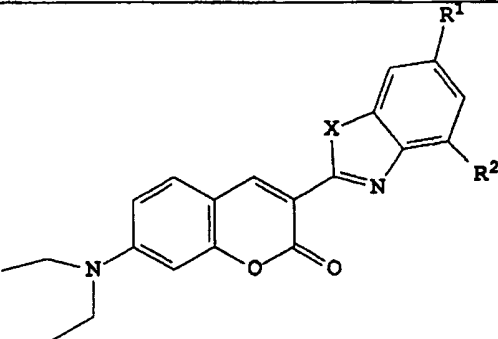
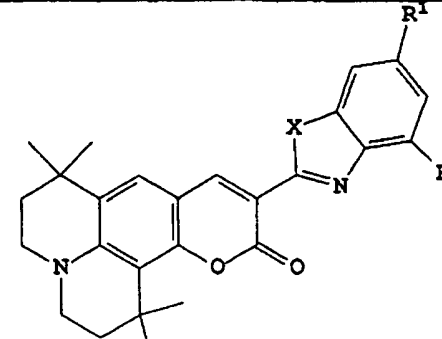




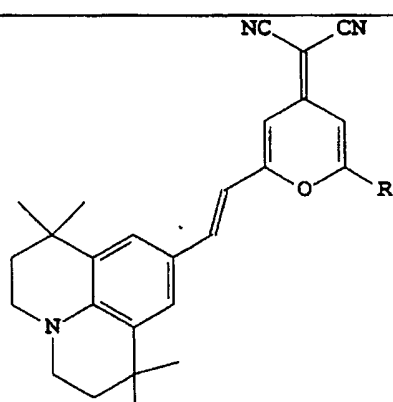
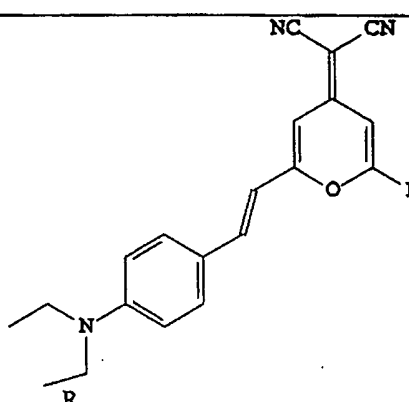
10

20

【化 10】

							
	X	R1	R2		X	R1	R2
L9	O	H	H	L23	O	H	H
L10	O	H	メチル	L24	O	H	メチル
L11	O	メチル	H	L25	O	メチル	H
L12	O	メチル	メチル	L26	O	メチル	メチル
L13	O	H	tert-ブチル	L27	O	H	tert-ブチル
L14	O	tert-ブチル	H	L28	O	tert-ブチル	H
L15	O	tert-ブチル	tert-ブチル	L29	O	tert-ブチル	tert-ブチル
L16	S	H	H	L30	S	H	H
L17	S	H	メチル	L31	S	H	メチル
L18	S	メチル	H	L32	S	メチル	H
L19	S	メチル	メチル	L33	S	メチル	メチル
L20	S	H	tert-ブチル	L34	S	H	tert-ブチル
L21	S	tert-ブチル	H	L35	S	tert-ブチル	H
L22	S	tert-ブチル	tert-ブチル	L36	S	tert-ブチル	tert-ブチル

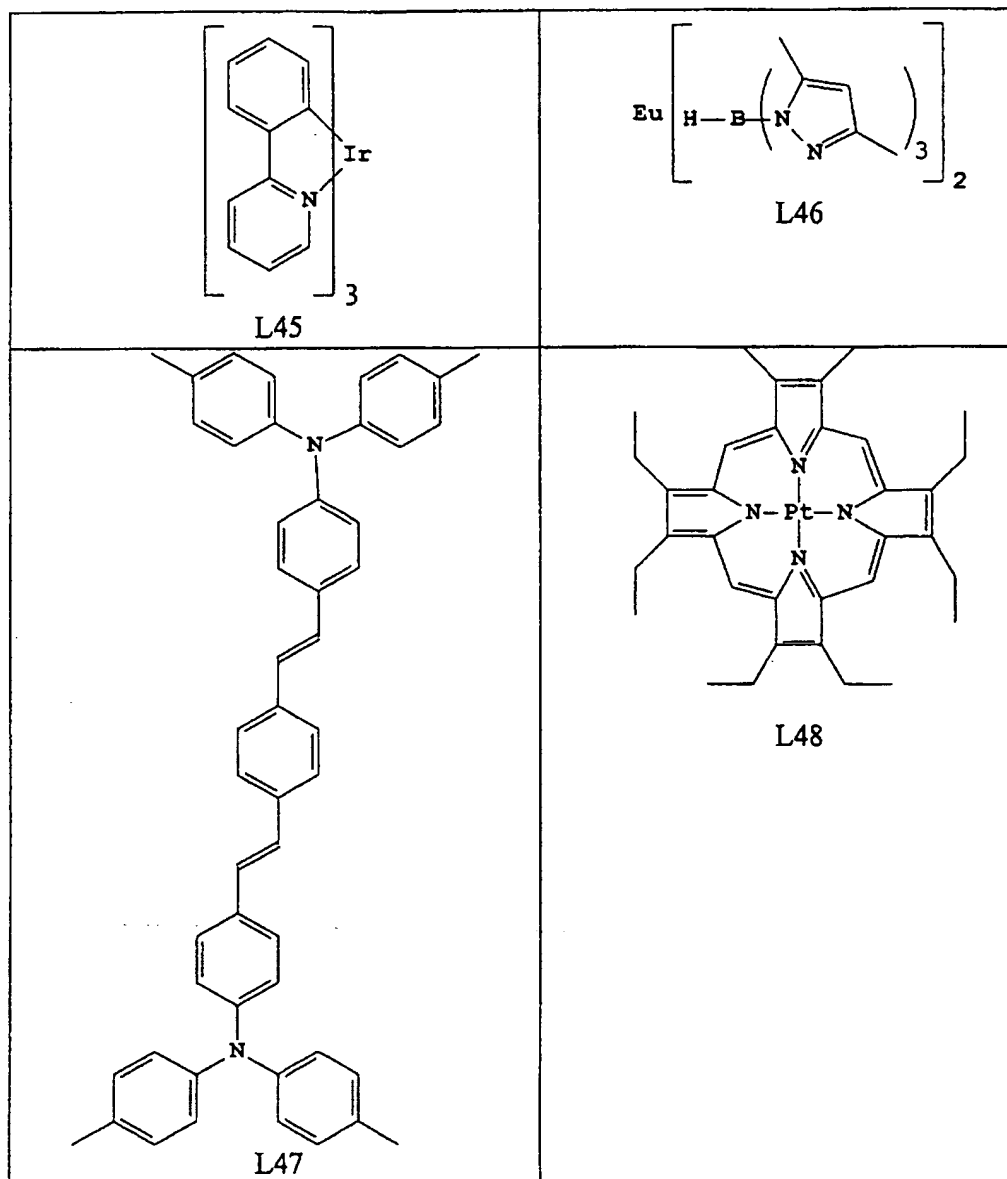
							
	R				R		
L37	フェニル			L41	フェニル		
L38	メチル			L42	メチル		
L39	tert-ブチル			L43	tert-ブチル		
L40	メシチル			L44	メシチル		

10

20

30

40



## 【0080】

## 電子輸送層 (ETL)

本発明の有機ELデバイスの電子輸送層327を形成するのに用いるのに好ましい薄膜形成性材料は、オキシシ（通称8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン）それ自体のキレートをはじめとする金属キレート化オキシノイド系化合物である。このような化合物は、電子の注入及び輸送を助長し、しかも高い性能レベルを示すと共に、薄膜への加工が容易である。企図されるオキシノイド系化合物の例は、既述の構造式(E)を満たす化合物である。

40

## 【0081】

その他の電子輸送性材料として、米国特許第4356429号に記載されている各種プタジェン誘導体、及び米国特許第4539507に記載されている各種複素環式蛍光増白剤が挙げられる。既述の構造式(G)を満たすベンズアゾールも有用な電子輸送性材料となる。

50

## 【0082】

場合によっては、必要に応じて、層327及び層325を、発光と電子輸送の両方を支援する機能を発揮する単一層にすることが可能である。これらの層は、低分子型OLEDシステム及び高分子型OLEDシステムのどちらにおいても一体化することが可能である。例えば、高分子型システムの場合、PEDOT-PPSSのような正孔輸送層をPPVのような高分子発光層との組合せで採用することが通例である。このシステムにおいては、PPVが発光と電子輸送の両方を支援する機能を発揮する。

## 【0083】

カソード

アノードを介してのみ発光を観察する場合には、本発明に用いられるカソード240は、ほとんどすべての導電性材料を含んでなることができる。望ましい材料は、下部の有機層との良好な接触が確保されるよう良好なフィルム形成性を示し、低電圧での電子注入を促進し、かつ、良好な安定性を有する。有用なカソード材料は、低仕事関数金属( $< 4.0$  eV)又は合金を含むことが多い。好適なカソード材料の1種に、米国特許第4,885,221号明細書に記載されているMg:Ag合金(銀含有率1~20%)を含むものがある。別の好適な種類のカソード材料として、有機層(例、ETL)に接する薄い電子注入層(EIL)329に、これより厚い導電性金属層をキャップさせてなる二層形が挙げられる。ここで、EILは、低仕事関数の金属又は金属塩を含むことが好ましく、その場合、当該これより厚い導電層が低仕事関数を有する必要はない。このようなカソードの一つに、米国特許第5677572号明細書に記載されている、LiF薄層にこれより厚いAl層を載せてなるものがある。その他の有用なカソード材料として、米国特許第5059861号、同第5059862号及び同第6140763号明細書に記載されているものが挙げられるが、これらに限定はされない。

## 【0084】

カソードを介して発光を観察する場合には、当該カソードは透明又はほぼ透明でなければならない。このような用途の場合、金属が薄くなければならないか、又は透明導電性酸化物もしくはこれら材料の組合せを使用しなければならない。米国特許第5,776,623号明細書に透光性カソードが詳述されている。カソード材料は、蒸発法、スパッタ法又は化学的気相成長法により付着させることができる。必要な場合には、例えば、マスク介在蒸着法、米国特許第5,276,380号及び欧州特許出願公開第0732868号明細書に記載の一体型シャドーマスク法、レーザーアブレーション法及び選択的化学的気相成長法をはじめとする多くの周知の方法により、パターンを形成させてもよい。

## 【0085】

有機層の付着

上述した有機材料は昇華法のような蒸気相法により適宜付着されるが、フィルム形成性を高めるため、流体から、例えば、任意のバインダーと共に溶剤から、付着させてもよい。当該材料がポリマーである場合には、溶剤付着法が好適であるが、スパッタ法やドナーシートからの熱転写法のような他の方法を使用してもよい。昇華法により付着すべき材料は、例えば、米国特許第6237529号明細書に記載されているように、タンタル材料を含むことが多い昇華体「ボート」から気化させてもよいし、当該材料をまずドナーシート上にコーティングし、その後基板に接近させて昇華させてもよい。複数材料の混合物を含む層は、独立した複数の昇華体ボートを利用してよいし、予め混合した後単一のボート又はドナーシートからコーティングしてもよい。パターン化付着は、シャドーマスク、一体型シャドーマスク(米国特許第5294870号明細書)、ドナーシートからの空間画定型感熱色素転写(米国特許第5851709号及び同第6066357号明細書)及びインクジェット法(米国特許第6066357号明細書)を利用して達成することができる。

## 【0086】

封入

ほとんどのOLEDデバイスは湿分及び/又は酸素に対して感受性を示すため、窒素又は

アルゴンのような不活性雰囲気において、アルミナ、ボーキサイト、硫酸カルシウム、クレー、シリカゲル、ゼオライト、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、スルフェート、金属ハロゲン化物及び金属過塩素酸塩のような乾燥剤と一緒に、封止されることが一般的である。封入法及び乾燥法として、米国特許第6,226,890号明細書に記載されている方法が挙げられるが、これらに限定はされない。さらに、当該技術分野では、封入用として、 $\text{SiO}_x$ 、テフロン（商標）及び交互無機／高分子層のようなバリア層が知られている。

【0087】

#### 光学的最適化

本発明のスタック型OLEDデバイスは、所望によりその特性を高めるため、各種の周知の光学的効果を利用できる。その光学的効果には、光透過を最大にするため層の厚さを最適化すること、誘電体ミラー構造を設けること、反射電極を光吸収電極と取り替えること、ディスプレイの上に眩光防止コーティング又は反射防止コーティングを設けること、ディスプレイの上に偏光媒体を設けること、又はディスプレイの上に着色フィルター又は中性濃度フィルターを設けることがある。

本明細書に引用されている特許及びその外の刊行物の内容全体は、これを参照することによって本明細書の一部とする。

【0088】

#### 【実施例】

以下の諸例は、本発明の理解を一層高めるために提供するものである。簡潔にするため、これら例で形成される材料と層は、以下に示すように短縮して記載する。

【0089】

ITO：ガラス基板の上に透明アノード210をつくるのに使用されるインジウム・スズ酸化物

CF<sub>x</sub>：ITOの頂部の上に正孔注入層をつくるのに使用されるポリマー化炭化フッ素の層

NPB：有機ELユニットの正孔輸送層をつくるのに使用され、及びドーフト有機コネクタのp形ドーフト有機層をつくる際にホストとしても使用されるN，N'－（ジナフタレン－1－イル）－N，N'－ジフェニルベンジジン

Alq：有機ELユニットの電子輸送層をつくるのに使用され及びドーフト有機コネクタのn形ドーフト有機層をつくる際にホストとして使用されるトリス（8－ヒドロキシキノリン）アルミニウム（III）

F<sub>4</sub>－TCNQ：ドーフト有機コネクタのp形ドーフト有機層をつくる際にp形ドーパントとして使用される2，3，5，6－テトラフルオロ－7，7，8，8－テトラシアノキノジメタン

CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Cs：ドーフト有機コネクタのn形ドーフト有機層をつくる際にn形ドーパントとして使用される酢酸セシウム

Mg：Ag：カソードをつくるときに使用される、容積比率が10：0.5のマグネシウム：銀

【0090】

製造されたデバイスすべての電場発光特性を、室温にて定電流源及び測光器を使用して測定した。

#### 例1（従来のOLED－比較例）

従来の非スタック型OLEDは下記のようにして製造される。透明のITO導電層でコートされた1mm厚のガラス基板を、市販のガラススクラブ洗浄器を使用して洗浄し乾燥する。ITOの厚さは約42nmであり、そのITOのシート抵抗は約68Ω／□である。次にそのITOの表面を酸化的プラズマで処理してその表面をアノードとして調整する。RFプラズマ処理チャンパー内でCHF<sub>3</sub>ガスを分解することによって、1nm厚のCF<sub>x</sub>の層を、前記清浄なITO表面上にHILとして蒸着した。次に、他のすべての層を基板の上面に蒸着するため、前記基板を真空蒸着チャンパー内に入れた。約10<sup>-6</sup>トルの

10

20

30

40

50

真空度下、加熱ボートから昇華させることによって、下記の層を、下記の順で蒸着させた。

【0091】

- (1) NPBからなる75nm厚のHTL；
- (2) Alqからなる60nm厚のETL（発光層としても働く）；
- (3) Mg：Agからなる厚さが約210nmのカソード。

これらの層を蒸着した後、そのデバイスを蒸着室から乾燥ボックスに移して封入する。完成したデバイスの構造は、ITO/CFx/NPB(75)/Alq(60)/Mg：Agで表される。

【0092】

10

このデバイスは、 $20\text{ mA/cm}^2$ を送るのに駆動電圧6.2Vを必要とする。その輝度効率は $2.4\text{ cd/A}$ である。例1で示された輝度効率－電流特性を図6に示す。

【0093】

例2（比較例）

スタック型OLEDを下記の順に続く層で製造した。

- (1) NPBからなる50nm厚のHTL；
- (2) Alqからなる50nm厚のETL（発光層としても働く）；
- (3) Mg：Agからなる1nm厚の薄い金属電極；
- (4) Agからなる1.5nm厚の別の薄い金属電極；
- (5) NPBからなる50nm厚のHTL；
- (6) Alqからなる厚さが50nm厚のETL（発光層としても働く）；
- (7) Mg：Agからなる厚さが約210nmのカソード。

20

【0094】

上記層蒸着以外の加工ステップは例1と同じであった。このスタック型デバイスの構造は、ITO/CFx/NPB(50)/Alq(50)/Mg：Ag/Ag/NPB(50)/Alq(50)/Mg：Agで表わされる。

このスタック型OLEDは、 $20\text{ mA/cm}^2$ を送るのに駆動電圧21.2Vが必要である。そのEL効率は $0.1\text{ cd/A}$ である。例2で示されたその輝度効率－電流特性を図6に示す。

【0095】

30

例3（比較例）

スタック型OLEDを下記の順に続く層で製造した。

- (1) NPBからなる厚さが75nmのHTL；
- (2) Alqからなる60nm厚のETL（発光層としても働く）；
- (3) Mgからなる厚さが10nmの金属電極；
- (4) NPBからなる75nm厚のHTL；
- (5) Alqからなる厚さが60nmのETL（発光層としても働く）；
- (6) Mg：Agからなる厚さが約210nmのカソード。

【0096】

上記層蒸着以外の加工ステップは例1と同じであった。上記スタック型デバイスの構造は、ITO/CFx/NPB(75)/Alq(60)/Mg/NPB(75)/Alq(60)/Mg：Mgとして表される。

40

【0097】

上記スタック型OLEDは、駆動電圧11.2Vで電流密度が $20\text{ mA/cm}^2$ であり、そしてそのEL効率が $1.3\text{ cd/A}$ である。例3で示されたその輝度効率－電流特性を図6に示す。

【0098】

例4（比較例）

スタック型OLEDを製造したが、二つのELユニットの間に金属電極がないことを除いて例3と同じであった。そのスタック型デバイスの構造は、ITO/CFx/NPB(7

50

5) / Alq (60) / NPB (75) / Alq (60) / Mg : Ag で表される。

【0099】

このスタック型OLEDは、電流密度  $20 \text{ mA/cm}^2$  を送るために非常に高い駆動電圧 (29 V) を必要とする。対応するEL効率は  $3.1 \text{ cd/A}$  である。例4で示されたその輝度効率-電流特性を図6に示す。

【0100】

比較例2, 3及び4は、隣接する有機ELユニット間の接続が、非スタック型OLEDより効率的であるスタック型OLEDを製造するのに非常に重要であることを明確に示している。従来技術に述べられている薄い金属製の内部電極層は、有機ELユニットの間に配置されると、キャリア注入が困難であるのみならず光の吸収と反射による透過損失を明らかに起こす。光の吸収は、ELユニット間に電極がなければ減らすことができるが、各有機ELユニット間のキャリア注入のバリヤーは、駆動電圧が非常に高いことによって立証されているように、依然として非常に高い。

【0101】

例5 (本発明の例)

スタック型OLEDを、下記の順に続く層で製造した。

- (1) NPBからなる75 nm厚のHTL;
- (2) Alqからなる55 nm厚のETL (発光層としても働く);
- (3) ドープト有機コネクタの部分である、2容量%の $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Cs}$ をドープしたAlqホストからなる5 nm厚のn形ドープト有機層;
- (4) ドープト有機コネクタの別の部分である、2容量%の $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ をドープしたNPBホストからなる5 nm厚のp形ドープト有機層;
- (5) NPBからなる厚さが70 nmのHTL;
- (6) Alqからなる厚さが60 nmのETL (発光層としても働く);
- (7) Mg : Agからなる厚さが約210 nmのカソード。

【0102】

上記層蒸着以外の加工ステップは例1と同じであった。このスタック型デバイスの構造は、ITO/CFx/NPB (75) / Alq (55) / Alq : n-ドープト (5) / NPB : p-ドープト (5) / NPB (70) / Alq (60) / Mg : Ag で表わされる。

【0103】

このスタック型OLEDは、駆動電圧が18.5 Vで電流密度が  $20 \text{ mA/cm}^2$  であり、そのEL効率が  $3.9 \text{ cd/A}$  である。例5で示されたその輝度効率-電流特性を図6に示す。

【0104】

例6 (本発明の例)

スタック型OLEDを、下記の順に続く層で製造した。

- (1) NPBからなる75 nm厚のHTL;
- (2) Alqからなる60 nm厚のETL (発光層としても働く);
- (3) ドープト有機コネクタである、3容量%の $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ をドープしたNPBホストからなる5 nm厚のp形ドープト有機層;
- (4) NPBからなる厚さが70 nmのHTL;
- (5) Alqからなる60 nm厚のETL (発光層としても働く);
- (6) Mg : Agからなる厚さが約210 nmのカソード。

【0105】

上記の層蒸着以外の加工ステップは例1と同じであった。このスタック型デバイスの構造は、ITO/CFx/NPB (75) / Alq (60) / NPB : p-ドープト (5) / NPB (70) / Alq (60) / Mg : Ag で表される。

【0106】

このスタック型OLEDは、駆動電圧が17.7 Vで電流密度が  $20 \text{ mA/cm}^2$  であり

、そのEL効率が4.0cd/Aである。例6で示された輝度効率－電流特性を図6に示す。

【0107】

#### 例7（本発明の例）

光の出力を最適化するため、例6のものと類似しているが層の厚さが異なるスタック型OLEDを下記の順に続く層で製造した。

- (1) NPBからなる75nm厚のHTL；
- (2) Alqからなる30nm厚のETL（発光層としても働く）；
- (3) ドープト有機コネクタである、3容量%のF<sub>4</sub>-TCNQをドープしたNPBホストからなる5nm厚のp形ドープト有機層；
- (4) NPBからなる厚さが25nmのHTL；
- (5) Alqからなる60nm厚のLELとETL；
- (6) Mg：Agからなる厚さが約210nmのカソード。

10

【0108】

上記層蒸着以外の加工ステップは例1と同じであった。また、このスタック型デバイスの構造も、ITO/CFx/NPB(75)/Alq(30)/NPB：p-ドーパント(5)/NPB(25)/Ag(60)/Mg：Agで表される。

【0109】

例7で示されたこのスタック型OLEDの輝度効率－電流特性を図6に示す。この最適化されたデバイスは、駆動電圧が12Vで電流密度が20mA/cm<sup>2</sup>であり、EL効率が4.9cd/Aである。このデバイスは、一つのOLEDに二つの有機ELユニットを直列にスタックすることによって、2倍の輝度効率を達成できる（2倍の駆動電圧で）ことを示している。輝度は電流密度に比例するので、このスタック型OLEDデバイスは、同じ電流密度で作動して、基準のOLED（例1）の2倍の輝度出力を生成することができる。したがって、このスタック型OLEDの寿命は、輝度を犠牲にすることなく2倍に延ばすことができる。この例は、複数の有機ELユニットを、本発明で述べているドープト有機コネクタとともにスタックすることによって、輝度効率のさらなる改良を達成できることを示している。

20

【図面の簡単な説明】

【図1】従来技術のスタック型OLEDの略断面図を示す。

30

【図2】スタック型有機ELユニットを有し、かつその有機ELユニット各々の間にドープト有機コネクタを有する、本発明のスタック型OLEDの略断面図を示す。

【図3】有機ELユニット内のいくつかの層構造を示す、本発明の別のスタック型OLEDの略断面図を示す。

【図4】有機ELユニット内のいくつかの他の層構造を示す、本発明のもう一つ別のスタック型OLEDの略断面図を示す。

【図5】n形ドープト有機層及びp形ドープト有機層を含むドープト有機コネクタを示す、本発明のスタック型OLEDの略断面図を示す。

【図6】本発明のデバイス及び従来技術で製造した基準デバイスの有機EL特性を示す輝度収率－電流密度のグラフである。

40

【図7】本発明の面照明ランプの略断面図を示す。

【図8】本発明のアクティブマトリックスディスプレイを駆動するのに使用できる回路図の切欠き図を示す。

【図9】本発明のフルカラーディスプレイの略断面図を示す。

【図10】本発明の別のフルカラーディスプレイの略断面図を示す。

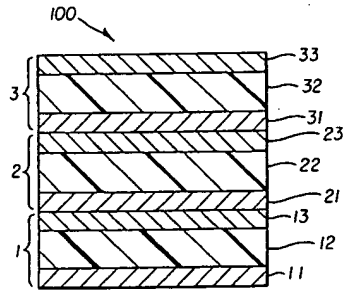
【図11】本発明の別のフルカラーディスプレイの略断面図を示す。

個々の層は厚さが非常に薄くかつ各種の層の厚さの差が非常に大きいので一定の拡大比で画くことができないから、図1～5と図7～11は一定の拡大比になっていないと解すべきである。



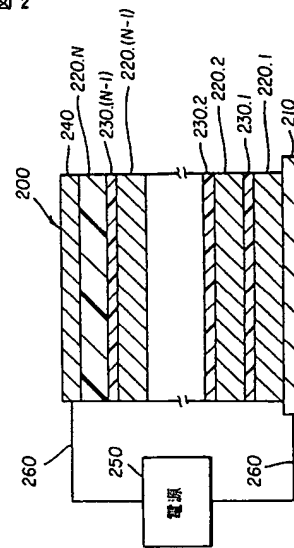
【図 1】

図 1 (従来技術)



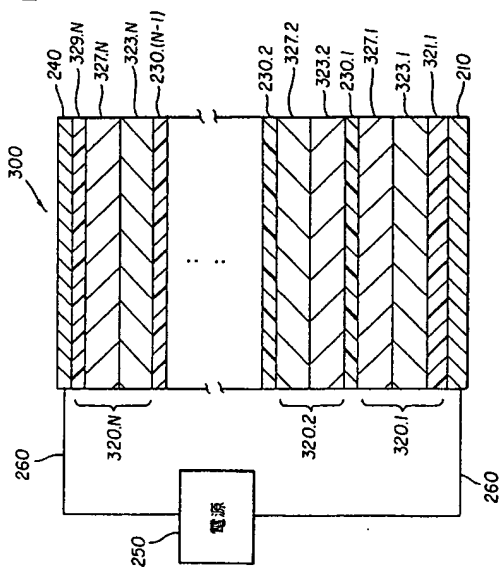
【図 2】

図 2



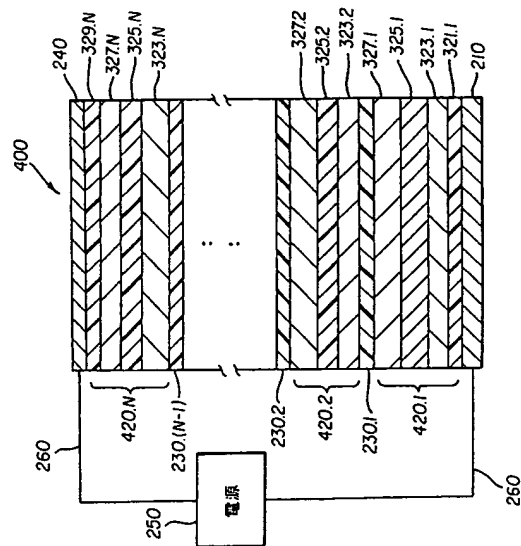
【図 3】

図 3



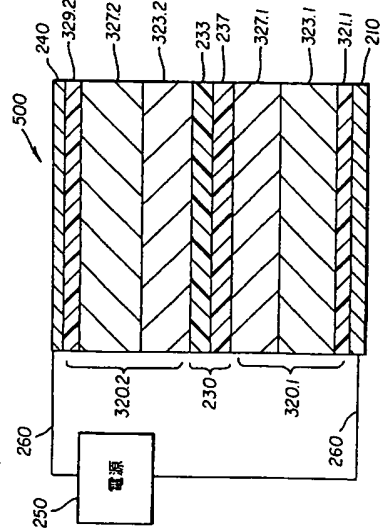
【図 4】

図 4



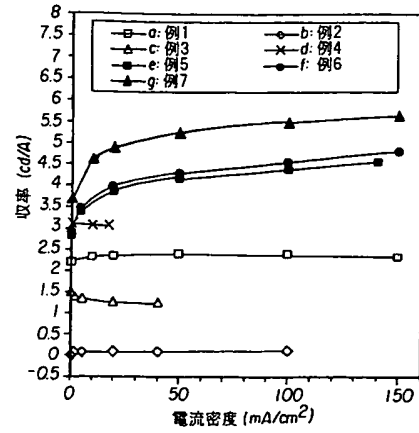
【図 5】

図 5



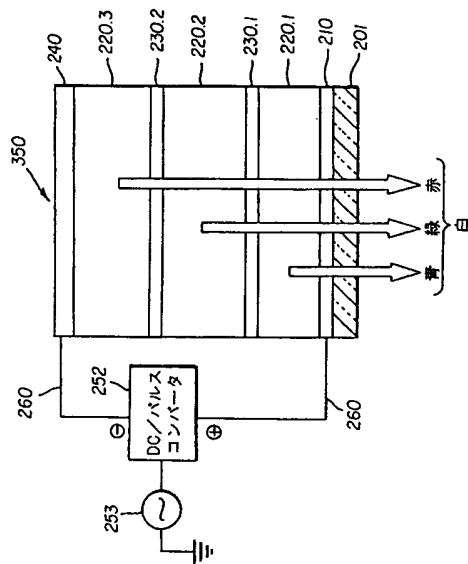
【図 6】

図 6



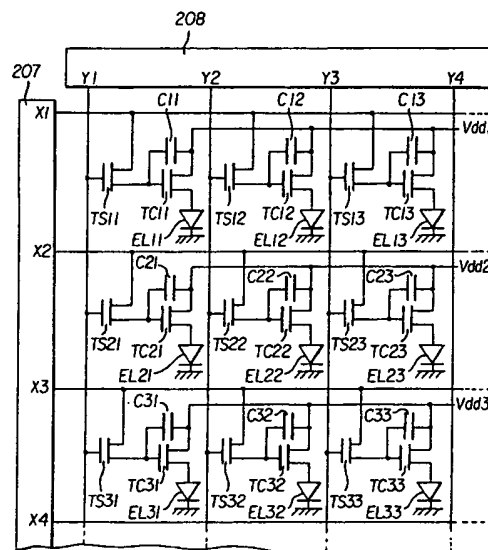
【図 7】

図 7



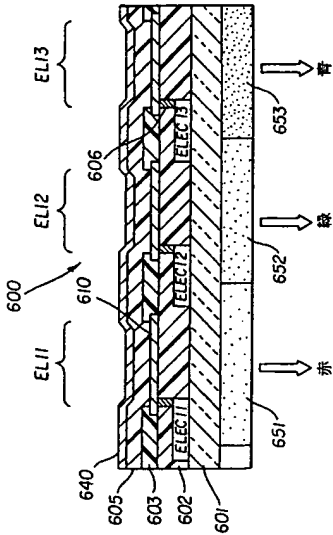
【図 8】

図 8



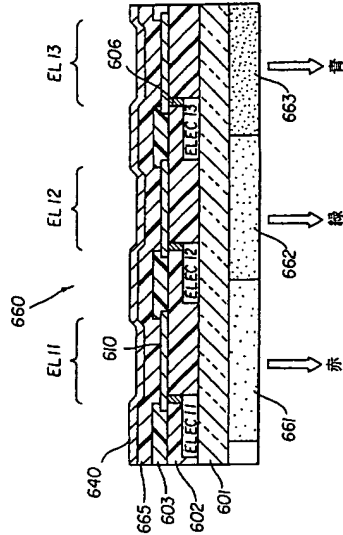
【 図 9 】

図 9



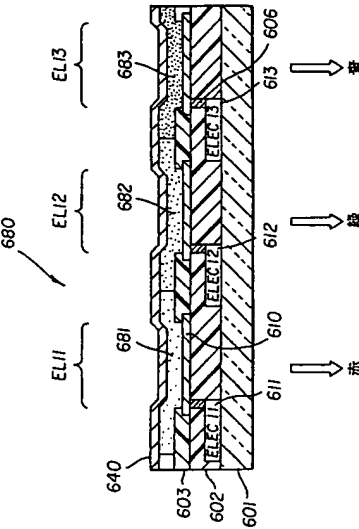
【 図 1 0 】

図 10



【 図 1 1 】

図 11



---

フロントページの続き

(72)発明者 リアンーシェン エル リアオ

アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 6 2 0, ロチェスター, クリントウッド ドライブ 6シー

(72)発明者 チン ワン タン

アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 6 2 5, ロチェスター, パーク レーン 1 7 6

F ターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 AB06 AB11 AB18 BA06 DA06 DB03

## 【外国語明細書】

## 1. Title of Invention

## Stacked Organic Electroluminescent Device

## 2. Claims

1. A stacked organic electroluminescent device comprising:
  - (a) an anode;
  - (b) a cathode;
  - (c) a plurality of organic electroluminescent units disposed between the anode and the cathode; and
  - (d) a doped organic connector disposed between each adjacent organic electroluminescent unit.
2. The stacked organic electroluminescent device of claim 1 wherein the organic electroluminescent units comprise small molecule materials.
3. The stacked organic electroluminescent device of claim 2 wherein the organic electroluminescent units comprise a hole-transporting layer and an electron-transporting layer.
4. The stacked organic electroluminescent device of claim 1 wherein the organic electroluminescent units comprise polymeric materials.
5. The stacked organic electroluminescent device of claim 4 wherein the organic electroluminescent units comprise a hole-transporting layer and a light-emitting layer.
6. The stacked organic electroluminescent device of claim 1 wherein there are at least three organic electroluminescent units and wherein the doped organic connectors comprise an n-type doped organic layer, a p-type doped organic layer, or combinations of layers thereof.
7. The stacked organic electroluminescent device of claim 1 wherein the thickness of the doped organic connector is from 1 to 100 nm.
8. A lamp for area lighting comprising:
  - (a) a transparent substrate; and
  - (b) the stacked organic electroluminescent device according to claim 1, wherein the organic electroluminescent device is provided over the transparent substrate and emits white light.
9. A full-color matrix display that is observable by a viewer comprising:

- (a) a plurality of stacked organic electroluminescent devices according to claim 1 which form a matrix array of red, green, and blue-emitting stacked organic electroluminescent devices, wherein each device emits only red, green, or blue; and
- (b) means for independently electrically activating each device.

### 3. Detailed Description of Invention

#### FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates to providing stacked organic electroluminescent units to form an organic electroluminescent device.

#### BACKGROUND OF THE INVENTION

Organic electroluminescent (EL) devices or organic light-emitting diodes (OLEDs) are electronic devices that emit light in response to an applied potential. The structure of an OLED includes, in sequence, an anode, an EL medium, and a cathode. The EL medium disposed between the anode and the cathode commonly includes an organic hole-transporting layer (HTL) and an organic electron-transporting layer (ETL). Holes and electrons recombine and emit light in the ETL near the interface at the HTL. Tang et al. (Applied Physics Letters, 51, 913 (1987), Journal of Applied Physics, 65, 3610 (1989), and commonly assigned U.S. Patent No. 4,769,292) demonstrated highly efficient OLEDs using such a layer structure. Since then, numerous OLEDs with alternative layer structures, including polymeric materials, have been disclosed and device performance has been improved.

The luminance output and the operational lifetime of OLEDs are important device parameters, which are controlled by many factors. One of the factors is the driving current. Van Slyke et al. (Applied Physics Letters, 69, 2160 [1996]) indicated that the luminance generally measured in units of candela per square meter ( $\text{cd/m}^2$ ) is proportional to the current density passing through the device, and the lifetime of the device is inversely proportional to the current density.

Thus, there is unavoidable tradeoff between luminance and operational lifetime. Accomplishing both high luminance and long operational lifetime is therefore very advantageous and would enable a much wider range of applications for OLEDs.

A method to improve the luminance and efficiency of a multicolored or full color RGB OLED has been disclosed by Forrest et al. in U.S. Patent No. 5,703,436. In the method of Forrest, an OLED device is fabricated by

vertically stacking multiple, individually addressable OLED units, each emitting light of a different color. Electrodes are provided between OLED units (intra-electrodes) as a means of independently controlling each individual OLED unit. Specifically, this stacked OLED requires substantially transparent intra-electrode layers made of metallic or inorganic materials for electrical conductivity. It also requires bus lines for providing electrical power to control each individual OLED unit. In contrast to side-by-side construction of conventional RGB sub-pixels in an OLED display, Forrest et al. teach that the stacked orientation in this invention allows each color sub-pixel to be spread over a greater area, and thus, operate at a lower current density. However, the total current requirements for the device are not reduced, and the luminance efficiency in terms of candela per ampere (cd/A) is actually not improved. In U.S. Patent No. 6,274,980, Burrows et al. propose that one can use the method of Forrest et al. to increase the luminance capability of an OLED device by stacking multiple OLED units, all of which emit the *same* color. While this enables higher luminance, the overall construction of the OLED device is complex, requiring transparent electrodes as well as separate power source for each of the stacked OLED units.

The use of metallic or inorganic intra-electrodes in the stacked OLED of Forrest et al. or Burrows et al. poses several problems. First, it requires complex wiring in order to address each OLED unit in the stack. Second, the electrode layers between the OLED units in the stack absorb light, and if made too thick, create optical losses that decrease overall light output efficiency. So-called transparent electrodes are known but still absorb significant levels of light and are difficult to fabricate over organic structures. In fact, Burrows et al. show by mathematical modeling the serious decrease in luminance efficiency caused by the expected optical losses due to the intra-electrode layers. Third, if the electrode is made too thin to improve optical properties, the sheet resistance is too high rendering high driving voltage for each individual OLED element and uneven luminance inside the device area.

In an alternative design, Jones et al. (U.S. Patent No. 6,337,492) disclose a stacked OLED structure with a conductor layer between the individual OLED units without individually addressing each OLED unit in the stack. These



conductor layers are basically equivalent to the intra-electrode layer of Forrest et al., except that they are not connected to a power supply. While this alleviates the complex wiring problems of U.S. Patent No. 5,703,436 and U.S. Patent No. 6,274,980, the device disclosed by Jones et al. suffers the same optical problems as noted above. The conductor layers are preferably 0.1 to 15 nm thick, and include allegedly transparent metal alloys, metal oxides, and other well known inorganic electrode materials commonly used in OLED devices, all of which have unwanted absorption and light-scattering effects. Jones et al. proposes that the device structure can be used to make OLED devices with higher luminance efficiency and higher operational stability, but offers no working examples. Neither does Jones et al. suggest how to make a useful device without a conductor layer.

[Patent Document 1]

United States Patent No. 3,180,730

[Patent Document 2]

United States Patent No. 3,567,450

[Patent Document 3]

United States Patent No. 3,658,520

[Patent Document 4]

United States Patent No. 4,356,429

[Patent Document 5]

United States Patent No. 4,539,507

[Patent Document 6]

United States Patent No. 4,720,432

[Patent Document 7]

United States Patent No. 4,768,292

[Patent Document 8]

United States Patent No. 4,769,292

[Patent Document 9]

United States Patent No. 4,885,221

[Patent Document 10]

United States Patent No. 5,059,861

[Patent Document 11]

United States Patent No. 5,059,862

[Patent Document 12]

United States Patent No. 5,061,569

[Patent Document 13]

United States Patent No. 5,121,029

[Patent Document 14]

United States Patent No. 5,141,671

[Patent Document 15]

United States Patent No. 5,150,006

[Patent Document 16]

United States Patent No. 5,151,629

[Patent Document 17]

United States Patent No. 5,276,380

[Patent Document 18]

United States Patent No. 5,294,870

[Patent Document 19]

United States Patent No. 5,405,709

[Patent Document 20]

United States Patent No. 5,484,922

[Patent Document 21]

United States Patent No. 5,593,788

[Patent Document 22]

United States Patent No. 5,645,948

[Patent Document 23]

United States Patent No. 5,677,572

[Patent Document 24]

United States Patent No. 5,683,823

[Patent Document 25]

United States Patent No. 5,703,436

[Patent Document 26]

United States Patent No. 5,755,999

[Patent Document 27]

United States Patent No. 5,776,623

[Patent Document 28]

United States Patent No. 5,851,709

[Patent Document 29]

United States Patent No. 5,928,802

[Patent Document 30]

United States Patent No. 5,935,720

[Patent Document 31]

United States Patent No. 5,935,721

[Patent Document 32]

United States Patent No. 5,972,247

[Patent Document 33]

United States Patent No. 6,020,078

[Patent Document 34]

United States Patent No. 6,066,357

[Patent Document 35]

United States Patent No. 6,140,763

[Patent Document 36]

United States Patent No. 6,208,075

[Patent Document 37]

United States Patent No. 6,226,890

[Patent Document 38]

United States Patent No. 6,237,529

[Patent Document 39]

United States Patent No. 6,274,980

[Patent Document 40]

United States Patent No. 6,337,492

[Patent Document 41]

International Publication WO 98/55561

[Patent Document 42]

International Publication WO 00/18851

[Patent Document 43]

International Publication WO 00/57676

[Patent Document 44]

International Publication WO 00/70655

[Patent Document 45]

European Patent Application Publication No. 1 029 909

[Patent Document 46]

European Patent Application Publication No. 1 009 041

[Patent Document 47]

European Patent Application Publication No. 0 891 121

[Patent Document 48]

European Patent Application Publication No. 0 732 868

[Non-Patent Document 1]

"Electroluminescence of doped organic thin films" by C. W.  
Tang et al., J. Appl. Phys. 65(9), May 1, 1969, pp. 3610-3616

[Non-Patent Document 2]

"Organic Electroluminescent diodes" by C.W. Tang et al., Appl. Phys. Letter 51(12) 9/21/87, pp. 913-915

[Non-Patent Document 3]

"Organic Electroluminescent Devices with Improved Stability" by S.A. VanSlyke et al., Appl. Phys. Letter 69(15) October 7, 1996, pp. 2160-2162

[Non-Patent Document 4]

"Efficient organic light-emitting diodes with undoped active layers based on silole derivatives" by Hideyuki Murata et al., Applied Physics Letters, Vol. 80, No. 2, January 14, 2002, pp. 189-191

### SUMMARY OF THE INVENTION

It is an object of the present invention to provide an OLED with high brightness.

It is another object of the present invention to provide an OLED with high luminance efficiency.

It is another object of the present invention to provide an OLED with an increased lifetime.

It is another object of the present invention to provide an OLED with an easy color adjustment

It is another object of the present invention to provide a stacked OLED with decreased driving voltage.

It is another object of the present invention to provide a stacked OLED with decreased optical absorption.

It is another object of the present invention to provide a stacked OLED with a simplified fabrication process.

It is another object of the invention is to facilitate the use of a stacked OLED device as a lamp.

It is another object of this invention to provide a full color OLED display device with high luminance efficiency and lifetime.

It has been determined, quite unexpectedly, that by doping an organic material to alter its electrical properties, stacked organic electroluminescent units can be effectively connected to provide a highly improved electroluminescent device.

These objects are achieved in a stacked organic electroluminescent device comprising:

- (a) an anode;
- (b) a cathode;
- (c) a plurality of organic electroluminescent units disposed between the anode and the cathode; and
- (d) a doped organic connector disposed between each adjacent organic electroluminescent unit.

In another aspect, the present invention the objects are achieved by a method of making a stacked organic electroluminescent device having at least two organic electroluminescent units, comprising the steps of:

- (a) providing a first organic electroluminescent unit connected to an anode, and a second organic electroluminescent unit connected to a cathode; and
- (b) providing a doped organic connector to connect at least the first and second organic electroluminescent units, such doped organic connector disposed between each adjacent organic electroluminescent unit, whereby the stacked organic electroluminescent device includes only a single anode and cathode.

An advantage of the present invention is that it enables a stacked OLED to function without requiring intra-electrodes, thereby lowering optical losses.

Another advantage of the present invention is that the stacked OLED device provides significantly improved luminance efficiency measured in cd/A compared to the conventional non-stacked OLED device.

Another advantage of the present invention is that the stacked OLED has an increased brightness if operated under the same current as that of the conventional OLED.

Another advantage is that the stacked OLED has an increased lifetime if operated under the same brightness as that of the conventional OLED.

Another advantage of the present invention is that the stacked OLED has a decreased driving voltage and an increased optical output compared to the prior arts of stacked OLEDs.

Another advantage of the present invention is that the stacked OLED can be operated with a single voltage source with only two electrical bus conductors connecting the device to an external circuit. Thus its device architecture is significantly less complex than those reported in the prior art and is therefore much easier and less costly to fabricate.

Another advantage of the present invention is that the stacked OLED can have a new way to adjust the emission color of the device by mixing appropriate organic electroluminescent units with different color emissions.

Another advantage of the present invention is that high efficiency white electroluminescence can be produced.

Another advantage of the present invention is that the stacked OLED device can be effectively used in a lamp.

In order to more fully appreciate the construction and the performance of the stacked OLED with organic EL units and doped organic connectors in the present invention, a prior art stacked OLED will be described with reference to FIG. 1.

In FIG. 1, a prior art stacked OLED 100 has several OLED units. In order to simplify the explanation, we give three stacks as example. OLED units 1, 2, and 3 have their own anode (11, 21, and 31), cathode (13, 23, and 33), and organic EL medium (12, 22, and 32). The anode of each OLED unit in the stacked OLED 100 is preferably transparent and formed from indium tin oxide (ITO). The cathode of each OLED unit in the stacked OLED 100 is preferably transparent and formed from a metal or diamond like carbon. The organic EL medium of each OLED unit in the stacked OLED 100 preferably includes a HTL, at least one light-emitting layer (LEL) and an ETL. As mentioned before, since each OLED unit in the stacked OLED 100 has its own set of electrodes, the optical absorption problem can be significant.

FIG. 2 shows a stacked OLED 200 in accordance with the present invention. This stacked OLED has an anode 210 and a cathode 240, at least one of which is transparent. Disposed between the anode and the cathode are N organic EL units 220, where N is greater than 1. These organic EL units, stacked serially to each other and to the anode and the cathode, are designated 220.1 to 220.N where 220.1 is the first EL unit (adjacent to the anode) and 220.N is the N<sup>th</sup> unit (adjacent to the cathode). When N is greater than 2, there are organic EL units not adjacent to the anode or cathode, and these can be referred to as intermediate organic EL units. Disposed between any two adjacent organic EL units is a doped organic connector 230. There are a total of N-1 doped organic connectors associated with N organic EL units and they are designated 230.1 to 230.(N-1). Organic connector 230.1 is the doped organic connector between organic EL units 220.1 and 220.2, and 230.(N-1) is the doped organic connector disposed between organic EL units 220.(N-1) and 220.N. The stacked OLED 200 is connected to a voltage/current source 250 through electrical conductors 260.

Stacked OLED 200 is operated by applying an electric potential generated by a voltage/current source 250 between a pair of contact electrodes, anode 210 and cathode 240, such that anode 210 is at a more positive potential with respect to the cathode 240. This externally applied electrical potential is distributed among the N organic EL units in proportion to the electrical resistance of each of these units. The electric potential across the stacked OLED causes holes (positively charged carriers) to be injected from anode 210 into the 1<sup>st</sup> organic EL unit 220.1, and electrons (negatively charged carriers) to be injected from cathode 210 into the Nth organic EL unit 220.N. Simultaneously, electrons and holes are generated in, and separated from, each of the doped organic connectors (230.1 – 230.(N-1)). Electrons thus generated in, for example, doped organic connector 230.(x-1) ( $1 < x \leq N$ ) are injected towards the anode and into the adjacent organic EL unit 220.(x-1). Likewise, holes generated in the doped organic connector 230.(x-1) are injected towards the cathode and into the adjacent organic EL unit 220.x. Subsequently, these electrons and holes recombine in their corresponding organic EL units to produce light, which is observed via the transparent electrode or electrodes of the OLED.



The number of the organic EL units in the stacked OLED is in principle equal to or more than 2. Preferably, the number of the organic EL units in the stacked OLED is such that the luminance efficiency in units of cd/A is improved or maximized.

#### Device Architecture

##### Organic electroluminescent (EL) units

Each organic EL unit 220 in the stacked OLED 200 is capable of supporting hole and electron transport, and electron-hole recombination to produce light. Each organic EL unit 220 can include a single layer or a plurality of layers. Organic EL unit 220 can be formed from small molecule OLED materials or polymeric LED materials, both known in the art, or combinations thereof. There are many organic EL multilayer structures and materials known in the art that can be used as the organic EL unit of this invention. Each organic EL unit in the stacked OLED device can be the same or different from other units. Some organic EL units can be polymeric LED and other units can be small molecule OLEDs. Each organic EL unit can be selected in order to optimize performance or achieve a desired attribute, for example light transmission through the OLED stack, driving voltage, luminance efficiency, light emission color, manufacturability, device stability, and so forth.

FIG. 3 illustrates a non-limiting, useful embodiment of this invention, as stacked OLED 300. In FIG. 3, there are N organic EL units 320, each comprising HTL 323 and ETL 327. The layer structure of this basic unit is conveniently denoted as HTL/ETL. The doped organic connectors 230 are also provided between organic EL units and function as described above. In device 300 the doped organic connectors facilitate hole injection into the HTL of one organic EL unit and electron injection into ETL of the adjacent organic EL unit. Within each organic EL unit, the transport of the hole and electron carriers is supported by the HTL and ETL, respectively. Recombination of the hole and electron carriers in the vicinity at or near the HTL/ETL interface within each organic EL unit causes light to be produced (electroluminescence). The HTL in each organic EL unit are designated 323.1 to 323.N where, in this embodiment, 323.1 is the HTL in organic EL unit 320.1 adjacent to the anode, and 323.N is the

HTL in organic EL unit 320.N adjacent to the cathode. Similarly, the ETL in each organic EL unit are designated 327.1 to 327.N. The HTL in each organic EL unit can be the same or different in terms of materials used, layer thickness, method of deposition, and so forth. The properties of the HTL in the device can be individually optimized to achieve the desired performance or feature, for example light transmission through the OLED stack, driving voltage, luminance efficiency, light emission color, manufacturability, device stability, and so forth. The same is true for the ETL. Although not necessary, it is preferable that a hole-injecting layer (HIL) 321.1 be provided between anode 210 and the first HTL, 323.N. It is also preferable, but not necessary, that an electron-injecting layer (EIL) 329.N be provided between the cathode and the last ETL, 327.N. Both the HIL and EIL improve charge injection from the electrodes. While not shown in FIG 3, organic EL units can optionally include a HIL between a HTL and a doped organic connector. Similarly, organic EL units can optionally include an EIL between an ETL and a doped organic connector.

FIG. 4 illustrates another useful embodiment the present invention, stacked OLED 400, wherein the organic EL unit 420 includes a light-emitting layer (LEL) 325 disposed between a HTL and an ETL. This unit structure is conveniently designated HTL/LEL/ETL. In this embodiment, the recombination of the hole and electron carriers and electroluminescence occurs primarily in the LEL. The LEL in each organic EL unit are designated 325.1 to 325.N where, in this embodiment, 325.1 is the LEL in organic EL unit 420.1 adjacent to the anode, and 325.N is the LEL in organic EL unit 420.N adjacent to the cathode. The properties of the LEL in the device can be individually optimized to achieve the desired performance or feature, for example light transmission through the OLED stack, driving voltage, luminance efficiency, light emission color, manufacturability, device stability, and so forth. The description above regarding the HTL, ETL, HIL, and EIL, apply to FIG 4 as well.

In order to minimize driving voltage for the stacked OLED, it is desirable to make each organic EL unit as thin as possible without compromising the electroluminescence efficiency. It is preferable that each organic EL unit is

less than 500 nm thick, and more preferable that it be 2 – 200 nm thick. It is also preferable that each layer within the organic EL unit be 200 nm thick or less.

#### Doped Organic Connectors

The doped organic connectors provided between adjacent organic EL units are crucial, as this connection is needed to provide for efficient electron and hole injection into the adjacent organic EL units. Each doped organic connector of this invention includes at least one n-type doped organic layer, or at least one p-type doped organic layer, or a combination of layers, thereof. Preferably, the doped organic connector includes both an n-type doped organic layer and a p-type doped organic layer disposed adjacent to one another to form a p-n heterojunction. It is also preferred that the n-type doped organic layer is disposed towards the anode side, and the p-type doped organic layer is disposed towards the cathode side. A non-limiting example of this configuration is shown in FIG. 5, where there are two stacked organic EL units, 320.1 and 320.2. Definitions for ETL, HTL, HIL, and EIL are as defined previously. In stacked OLED 500, n-type doped organic layer 237 is provided between ETL 327.1 and p-type doped organic layer 233. The p-type doped organic layer 233, is provided between n-type doped organic layer 237 and HTL 323.2. The choice of using n-type doped organic layer, or a p-type doped organic layer, or both (the p-n junction) is in part dependent on the organic materials that include the organic EL units. Each connector can be optimized to yield the best performance with a particular set of organic EL units. This includes choice of materials, layer thickness, modes of deposition, and so forth.

An n-type doped organic layer means that the organic layer has semiconducting properties after doping, and the electrical current through this layer is substantially carried by the electrons. A p-type doped organic layer means that the organic layer has semiconducting properties after doping, and the electrical current through this layer is substantially carried by the holes. A p-n heterojunction means an interfacial region (or junction) formed when a p-type layer and an n-type layer contact each other.

The n-type doped organic layer in each doped organic connector includes a host organic material and at least one n-type dopant. The host material

in the n-typed doped organic layer can include a small molecule material or a polymeric material, or combinations thereof, and it is preferred that it can support electron transport. The p-type doped organic layer in each of the doped organic connector includes a host organic material and at least one p-type dopant. The host material can include a small molecule material or a polymeric material, or combinations thereof, and it is preferred that it can support hole transport. In some instances, the same host material can be used for both n-typed and p-type doped organic layers, provided that it exhibits both hole and electron transport properties set forth above. The n-type doped concentration or the p-type doped concentration is preferably in the range of 0.01 - 10 vol. %. The total thickness of each doped organic connector is typically less than 100 nm, and preferably in the range of about 1 to 100 nm.

The organic electron-transporting materials used in conventional OLED devices represent a useful class of host materials for the n-type doped organic layer. Preferred materials are metal chelated oxinoid compounds, including chelates of oxine itself (also commonly referred to as 8-quinolinol or 8-hydroxyquinoline), such as tris(8-hydroxyquinoline) aluminum. Other materials include various butadiene derivatives as disclosed by Tang (U.S. Patent No. 4,356,429), various heterocyclic optical brighteners as disclosed by Van Slyke and Tang et al. (U.S. Patent No. 4,539,507), triazines, hydroxyquinoline derivatives, and benzazole derivatives. Silole derivatives, such as 2,5-bis(2',2''-bipyridin-6-yl)-1,1-dimethyl-3,4-diphenyl silacyclopentadiene as reported by Murata et al. [Applied Physics Letters, 80, 189 (2002)], are also useful host materials.

The materials used as the n-type dopants in the n-type doped organic layer of the doped organic connectors include metals or metal compounds having a work function less than 4.0 eV. Particularly useful dopants include alkali metals, alkali metal compounds, alkaline earth metals, and alkaline metal compounds. The term "metal compounds" includes organometallic complexes, metal-organic salts, and inorganic salts, oxides and halides. Among the class of metal-containing n-type dopants, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Dy, or Yb, and their compounds, are particularly useful. The materials used as the n-type dopants in the n-type doped organic layer of the doped organic

connectors also include organic reducing agents with strong electron-donating properties. By "strong electron-donating properties" we mean that the organic dopant should be able to donate at least some electronic charge to the host to form a charge-transfer complex with the host. Non-limiting examples of organic molecules include bis(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene (BEDT-TTF), tetrathiafulvalene (TTF), and their derivatives. In the case of polymeric hosts, the dopant can be any of the above or also a material molecularly dispersed or copolymerized with the host as a minor component.

The hole-transporting materials used in conventional OLED devices represent a useful class of host materials for the p-type doped organic layer. Preferred materials include aromatic tertiary amines having at least one trivalent nitrogen atom that is bonded only to carbon atoms, at least one of which is a member of an aromatic ring. In one form the aromatic tertiary amine can be an arylamine, such as a monoarylamine, diarylamine, triarylamine, or a polymeric arylamine. Other suitable triarylamines substituted with one or more vinyl radicals and/or comprising at least one active hydrogen-containing group are disclosed by Brantley et al. (U.S. Patent Nos 3,567,450 and 3,658,520). A more preferred class of aromatic tertiary amines are those which include at least two aromatic tertiary amine moieties as described by Van Slyke and Tang et al. (U.S. Patent Nos 4,720,432 and 5,061,569). Non-limiting examples include as N,N'-di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine (NPB) and N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1-biphenyl-4,4'-diamine (TPD), and N,N,N',N'-tetranaphthyl-benzidine (TNB).

The materials used as the p-type dopants in the p-type doped organic layer of the doped organic connectors are oxidizing agents with strong electron-withdrawing properties. By "strong electron-withdrawing properties" we mean that the organic dopant should be able to accept some electronic charge from the host to form a charge-transfer complex with the host. Some non-limiting examples include organic compounds such as 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F<sub>4</sub>-TCNQ) and other derivatives of TCNQ, and inorganic oxidizing agents such as iodine, FeCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>5</sub>, and some other metal chlorides. In the case of polymeric hosts, the dopant can be any of the above or

also a material molecularly dispersed or copolymerized with the host as a minor component.

Examples of materials that can be used as host for either the n-type or p-type doped organic layers include, but are not limited to: various anthracene derivatives as described in Formula F below and in U.S. Patent No. 5,972,247; certain carbazole derivatives, such as 4,4-bis(9-dicarbazolyl)-biphenyl (CBP); and distyrylarylene derivatives such as 4,4'-bis(2,2'-diphenyl vinyl)-1,1'-biphenyl and as described in U.S. Patent No. 5,121,029.

The materials used for fabricating the doped organic connectors of this invention are substantially transparent to emitted light.

#### Utility of this invention

The present invention can be employed in most OLED device configurations. These include very simple structures comprising a single anode and cathode to more complex devices, such as passive and active matrix displays. A passive matrix display is comprised of orthogonal arrays of anodes and cathodes to form pixels at their intersections, wherein each pixel acts as an OLED device that can be electrically activated independently of other pixels. In active-matrix displays, an array of OLED devices (pixels) are formed in contact with thin film transistors (TFTs) such that each pixel is activated and controlled independently by these TFTs. It is appreciated that any device must be provided with a means for generating the necessary voltage to operate the stacked OLED.

This invention can be advantageously used in applications such as general area lighting, area color displays, full color displays (such as in cell phones, PDAs, computer screens, television sets, etc.), heads-up displays, microdisplays, and any device that requires improved brightness or lifetimes. A few non-limiting examples are discussed below.

#### White-Emitting Devices

By using RGB stacks, this invention enables white light generation at greatly improved efficiency and operational lifetime compared to OLED devices of the prior art. One application for this improved white light-producing, stacked OLED is in general purpose or area lighting, where high luminance originated from a large surface area is desirable. FIG. 7 illustrates an example of

a white light-emitting structure that can be used as an area lighting device or lamp 350. In FIG. 7, anode 210 is formed over transparent substrate 201. An alternating current source, 253, is connected to a DC / pulse converter 252 which provides current to the cathode 240 and anode 210 of the lamp via electrical conductors 260. In this example, organic EL unit 220.1 emits blue light, organic EL unit 220.2 emits green light, and organic EL unit 220.3 emits red light. The intensity and exact hue of light emission from each organic EL unit is chosen so that they combine to yield white light, or nearly white light. Doped organic connectors 230.1 and 230.2 are as defined previously. There are many other combinations of organic EL units that can be used to yield light that appears white. For example, two-layer structures that emit blue and yellow light, or that emit red and cyan light, or that emit green and magenta light, can be used to generate white light. In all cases these units can be combined multiple times. For example, one can use several RGB stacks in a single device

Another application is in full color displays where white light is generated by each pixel and filtered using RGB filters. That is, an RGB filter is provided between the display and a viewer. This simplifies manufacturing because it is generally easier to apply a RGB filter after OLED device fabrication than to pattern RGB emitting pixels. While there are manufacturing advantages, this RGB filter method suffers greatly from lost efficiency since the filter wastes much of the generated light. A high efficiency RGB stack of this invention allows for the fabrication of a filtered RGB display that is not disadvantaged in terms of efficiency relative to a conventional patterned emissive RGB OLED of the prior art, and maintains the manufacturing advantage.

FIGS 8 and 9 illustrate a non-limiting example of a matrix array of white light-emitting stacked OLED devices that can be used to fabricate a full-color matrix display. FIG. 8 is a cutaway schematic showing one example of electrical circuitry that can be used to independently activate each stacked OLED device (i.e., each pixel). This matrix array is commonly referred to as an active matrix array. The active matrix array is composed of X-direction signal lines X1, X2, X3, ..., Xn, Y-direction signal lines Y1, Y2, Y3, ..., Ym, power supply (Vdd) lines Vdd1, Vdd2, Vdd3, ..., Vddn, thin-film transistors (TFTs) for switching

TS11, TS21, TS31, ..., TS12, TS22, TS23, ..., TS31, TS32, TS33, ..., TSnm, thin-film transistors (TFTs) for current control TC11, TC21, TC31, ..., TC12, TC22, TC23, TC31, TC32, TC33, ..., TCnm, stacked OLED devices EL11, EL21, EL31, ..., EL12, EL22, EL23, ..., EL31, EL32, EL33, ..., ELnm, capacitors C11, C21, C31, ..., C12, C22, C23, ..., C31, C32, C33, ..., Cnm, X-direction driving circuit 207, Y-direction driving circuit 208, and the like. Hereupon, only one pixel is selected by one of X-direction signal lines X1 to Xn and one of Y-direction signal lines Y1 to Ym, and a thin-film transistor for switching TS comes into the "on" state at this pixel, and due to this, a thin-film transistor for current control TC comes into the "on" state. Thus, an electric current supplied from a power supply line Vdd flows in the organic EL pixel, which results in light emission.

FIG. 9 is a cross-sectional schematic diagram illustrating three pixels of a full-color matrix display 600. Display 600 uses white light emission from an array of stacked organic electroluminescent devices (ELnm) and an array of color filters in registration with the devices. The color filters are situated between the devices and the viewer. Provided over transparent support 601 (typically glass or quartz), are transparent organic insulator layers 602 and 603, and the wiring, capacitors, and transistors necessary to drive the individual stacked OLED devices or pixels in the array. For clarity, the electrical wiring, capacitors, and transistors in each pixel are designated by blocks ELEC11, ELEC12, and ELEC13, used to drive EL11, EL12, and EL13, respectively. Provided over organic insulator layer 602 is an array of optically transparent anode pads, 610, that are connected to ELEC11, ELEC12, and ELEC13 by conductive wiring 606, which may or may not be optically transparent. Organic insulator 603 is provided over organic insulator 602 and anode pads 610 and patterned to reveal the anode pads. Provided over the anode pads and organic insulator 603 is white-light emitting organic layer 605 comprising a stack of two or more organic EL units and doped organic connectors as taught in this invention, necessary to yield white light emission. For example, a stack of red, green, and blue -emitting units, or a stack of blue and yellow-emitting units can all be effective. These organic EL units can be deposited over the entire display device.



This is followed by deposition of cathode 640, which is common to each stacked OLED device. When activated, white light is emitted through the transparent anode 610, transparent organic insulator, 602, and through the transparent substrate 601. The emission area of each stacked OLED device (pixel) is defined by the contact area with the anode. Provided on the surface of the transparent substrate opposite the matrix array of white light-emitting organic electroluminescent devices, is an array of red (651), green (652), and blue (653) filters that are positioned in registration with each pixel. Thus, in FIG. 9, white light generated by EL11 appears red, white light generated by EL12 appears green, and white light generated by EL13 appears blue. Materials and methods for depositing color filter arrays on glass substrates are well known in the art.

#### Color-Conversion Displays

Another application of this invention is in devices or displays that utilize blue emissive pixels and then use color conversion media filters to generate red and green light, thus making a full color display. Unfortunately, blue-emitting OLEDs have historically been the least efficient and have had the worst lifetime. The efficiency and lifetime improvements of this invention (e.g., a stack of blue-emitting organic EL units) can be used to great advantage in these devices.

A non-limiting example of such a display is shown in FIG. 10 and is driven by the same active matrix circuitry as described previously in FIG. 8. Full-color matrix display 660 has many of the same components as described previously for display 600, in FIG. 9, but utilizes an array of blue-emitting stacked organic electroluminescent devices and an array of color conversion filters in registration with the blue-emitting devices. The color conversion filters are situated between the devices and the viewer. In matrix display 660, blue light-emitting organic layer 665 includes a stack of two or more blue-emitting organic EL units. Provided on the surface of the transparent substrate opposite the matrix array of blue light-emitting organic electroluminescent devices, is an array of blue-to-red (661) and blue-to-green (662) color conversion filters that are positioned in registration with each pixel. These filters absorb blue light and fluoresce red or green. No filter is required in blue-emitting area 663, although it may include a transparent material or a blue trimming filter to adjust the hue.

Thus, in FIG. 10, blue light generated by EL11 appears red, blue light generated by EL12 appears green, and blue light generated by EL13 appears blue. Materials and methods for depositing color conversion filter arrays on glass substrates are well-known in the art.

#### Triplet Emitters

Triplet emitter dopants such as Ir(ppy)<sub>3</sub> have been shown to have high efficiency when operated at low brightness. Unfortunately, when operated at higher brightness, the efficiency as well as the device life rapidly decreases. This invention (e.g., a stack of organic EL units with triplet emitters) enables one to take full advantage of the high efficiency of triplet emitters by operating at low current density to achieve high brightness, without sacrificing stability.

#### Area Color Displays

For area color displays where finely patterned pixels are not desired, achieving an exact hue (e.g., as for a company logo) can be difficult with a conventional OLED. Often, stable and efficient luminescent dyes do not exist that emit the right hue. Alternatively, one may try to mix red, green, or blue luminescent materials in a single layer to yield the right hue, but this is very difficult because the materials have significant interactions. For example, a red-emitting dopant will often quench a blue-emitting dopant. In addition to the efficiency advantages of this invention, the organic EL units used in each stack can be selected to easily yield any color hue desired. The interactions between organic EL units are minimal in this regard.

#### Full Color Pixelated Displays

The present invention can be used in full-color matrix displays by making individual OLED stacks of all red, all green, and all blue organic EL units to serve as RGB pixels. That is, each organic EL unit in a stack is designed to emit essentially the same color. The greatly improved luminance efficiency can be used in many ways. For example, one can greatly increase the brightness of a full color display without sacrificing the stability of the device relative to a conventional OLED device.

A non-limiting example of this display configuration is shown in FIG. 11 and is driven by the same active matrix circuitry as described previously

in FIG. 8. Full-color matrix display 680 has many of the same components as described previously for display 600, in FIG. 9. No filter array is required in matrix display 680. A matrix array of red (681), green (682), and blue (683) emitting organic layers are provided, each comprising a stack of two or more organic EL units of red, green, or blue, respectively. These organic layers are patterned over the device in registration with the anode pads. Thus, in FIG. 11, EL11 appears red, EL12 appears green, and EL13 appears blue.

#### Other Device Features

##### Substrate

The stacked OLED device is typically provided over a supporting substrate where either the cathode or anode of the stacked OLED can be in contact with the substrate. The electrode in contact with the substrate is conveniently referred to as the bottom electrode. Conventionally, the bottom electrode is the anode, but this invention is not limited to that configuration. The substrate can either be light transmissive or opaque, depending on the intended direction of light emission. The light transmissive property is desirable for viewing the EL emission through the substrate. Transparent glass or plastic is commonly employed in such cases. For applications where the EL emission is viewed through the top electrode, the transmissive characteristic of the bottom support is immaterial, and therefore can be light transmissive, light absorbing or light reflective. Substrates for use in this case include, but are not limited to, glass, plastic, semiconductor materials, silicon, ceramics, and circuit board materials. Of course it is necessary to provide in these device configurations a light-transparent top electrode.

##### Anode

When EL emission is viewed through anode 210, the anode should be transparent or substantially transparent to the emission of interest. Common transparent anode materials used in this invention are indium-tin oxide (ITO) and tin oxide, but other metal oxides can work including, but not limited to, aluminum- or indium-doped zinc oxide (IZO), magnesium-indium oxide, and nickel-tungsten oxide. In addition to these oxides, metal nitrides, such as gallium nitride, and metal selenides, such as zinc selenide, and metal sulfides, such as zinc

sulfide, can be used as anode 210. For applications where EL emission is viewed only through the cathode electrode, the transmissive characteristics of anode are immaterial and any conductive material can be used, transparent, opaque or reflective. Example conductors for this application include, but are not limited to, gold, iridium, molybdenum, palladium, and platinum. Typical anode materials, transmissive or otherwise, have a work function of 4.1 eV or greater. Desired anode materials are commonly deposited by any suitable means such as evaporation, sputtering, chemical vapor deposition, or electrochemical means. Anodes can be patterned using well-known photolithographic processes.

#### Hole-Injecting Layer (HIL)

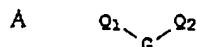
While not always necessary, it is often useful that a hole-injecting layer 321 be provided between anode 210 and hole-transporting layer 323. The hole-injecting material can serve to improve the film formation property of subsequent organic layers and to facilitate injection of holes into the hole-transporting layer. Suitable materials for use in the hole-injecting layer include, but are not limited to, porphyrinic compounds as described in U.S. Patent No. 4,720,432, and plasma-deposited fluorocarbon polymers as described in U.S. Patent No. 6,208,075. Alternative hole-injecting materials reportedly useful in organic EL devices are described in EP 0 891 121 A1 and EP 1 029 909 A1.

#### Hole-Transporting Layer (HTL)

The hole-transporting layer 323 of the organic EL device contains at least one hole-transporting compound such as an aromatic tertiary amine, where the latter is understood to be a compound containing at least one trivalent nitrogen atom that is bonded only to carbon atoms, at least one of which is a member of an aromatic ring. In one form the aromatic tertiary amine can be an arylamine, such as a monoarylamine, diarylamine, triarylamine, or a polymeric arylamine. Exemplary monomeric triarylaminines are illustrated by Klupfel et al. U.S. Patent No. 3,180,730. Other suitable triarylaminines substituted with one or more vinyl radicals and/or comprising at least one active hydrogen containing group are disclosed by Brantley et al U.S. Patent Nos. 3,567,450 and 3,658,520.

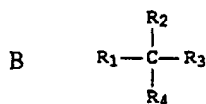
A more preferred class of aromatic tertiary amines are those which include at least two aromatic tertiary amine moieties as described in U.S. Patent

Nos. 4,720,432 and 5,061,569. Such compounds include those represented by structural formula (A).



wherein Q<sub>1</sub> and Q<sub>2</sub> are independently selected aromatic tertiary amine moieties and G is a linking group such as an arylene, cycloalkylene, or alkylene group of a carbon to carbon bond. In one embodiment, at least one of Q<sub>1</sub> or Q<sub>2</sub> contains a polycyclic fused ring structure, e.g., a naphthalene. When G is an aryl group, it is conveniently a phenylene, biphenylene, or naphthalene moiety.

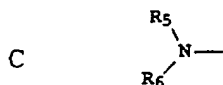
A useful class of triarylamine satisfying structural formula (A) and containing two triarylamine moieties is represented by structural formula (B):



where

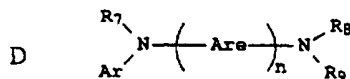
R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> each independently represents a hydrogen atom, an aryl group, or an alkyl group or R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> together represent the atoms completing a cycloalkyl group; and

R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> each independently represents an aryl group, which is in turn substituted with a diaryl substituted amino group, as indicated by structural formula (C):



wherein R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> are independently selected aryl groups. In one embodiment, at least one of R<sub>5</sub> or R<sub>6</sub> contains a polycyclic fused ring structure, e.g., a naphthalene.

Another class of aromatic tertiary amines are the tetraaryldiamines. Desirable tetraaryldiamines include two diarylamino groups, such as indicated by formula (C), linked through an arylene group. Useful tetraaryldiamines include those represented by formula (D),



wherein each Are may be an independently selected arylene group, such as a phenylene or anthracene moiety,

n is an integer of from 1 to 4, and

Ar, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, and R<sub>9</sub> are independently selected aryl groups.

In a typical embodiment, at least one of Ar, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, and R<sub>9</sub> is a polycyclic fused ring structure, e.g., a naphthalene

The various alkyl, alkylene, aryl, and arylene moieties of the foregoing structural formulae (A), (B), (C), (D), can each in turn be substituted. Typical substituents include alkyl groups, alkenyl, alkoxy groups, aryl groups, aryloxy groups, and halogen such as fluoride, chloride, and bromide. The various alkyl and alkylene moieties typically contain from about 1 to 6 carbon atoms. The cycloalkyl moieties can contain from 3 to about 10 carbon atoms, but typically contain five, six, or seven ring carbon atoms--e.g., cyclopentyl, cyclohexyl, and cycloheptyl ring structures. The aryl and arylene moieties are usually phenyl and phenylene moieties.

The hole-transporting layer can be formed of a single or a mixture of aromatic tertiary amine compounds. Specifically, one can employ a triarylamine, such as a triarylamine satisfying the formula (B), in combination with a tetraaryldiamine, such as indicated by formula (D). When a triarylamine is employed in combination with a tetraaryldiamine, the latter is positioned as a layer interposed between the triarylamine and the electron injecting and transporting layer. Illustrative of useful aromatic tertiary amines are the following:

1,1-Bis(4-di-*p*-tolylaminophenyl)cyclohexane  
 1,1-Bis(4-di-*p*-tolylaminophenyl)-4-phenylcyclohexane  
 4,4'-Bis(diphenylamino)quadriphenyl  
 Bis(4-dimethylamino-2-methylphenyl)-phenylmethane  
 N,N,N-Tri(*p*-tolyl)amine  
 4-(di-*p*-tolylamino)-4'-[4(di-*p*-tolylamino)-styryl]stilbene  
 N,N,N',N'-Tetra-*p*-tolyl-4,4'-diaminobiphenyl  
 N,N,N',N'-Tetraphenyl-4,4'-diaminobiphenyl  
 N,N,N',N'-tetra-1-naphthyl-4,4'-diaminobiphenyl  
 N,N,N',N'-tetra-2-naphthyl-4,4'-diaminobiphenyl  
 N-Phenylcarbazole  
 4,4'-Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]biphenyl  
 4,4'-Bis[N-(1-naphthyl)-N-(2-naphthyl)amino]biphenyl  
 4,4''-Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]*p*-terphenyl  
 4,4'-Bis[N-(2-naphthyl)-N-phenylamino]biphenyl  
 4,4'-Bis[N-(3-acenaphthenyl)-N-phenylamino]biphenyl  
 1,5-Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]naphthalene  
 4,4'-Bis[N-(9-anthryl)-N-phenylamino]biphenyl  
 4,4''-Bis[N-(1-anthryl)-N-phenylamino]-*p*-terphenyl  
 4,4'-Bis[N-(2-phenanthryl)-N-phenylamino]biphenyl  
 4,4'-Bis[N-(8-fluoranthryl)-N-phenylamino]biphenyl  
 4,4'-Bis[N-(2-pyrenyl)-N-phenylamino]biphenyl  
 4,4'-Bis[N-(2-naphthacenyl)-N-phenylamino]biphenyl  
 4,4'-Bis[N-(2-perylenyl)-N-phenylamino]biphenyl  
 4,4'-Bis[N-(1-coronenyl)-N-phenylamino]biphenyl  
 2,6-Bis(di-*p*-tolylamino)naphthalene  
 2,6-Bis(di-(1-naphthyl)amino)naphthalene  
 2,6-Bis[N-(1-naphthyl)-N-(2-naphthyl)amino]naphthalene  
 N,N,N',N'-Tetra(2-naphthyl)-4,4''-diamino-*p*-terphenyl  
 4,4'-Bis{N-phenyl-N-[4-(1-naphthyl)-phenyl]amino}biphenyl  
 4,4'-Bis[N-phenyl-N-(2-pyrenyl)amino]biphenyl

2,6-Bis[N,N-di(2-naphthyl)amine]fluorene

1,5-Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]naphthalene

Another class of useful hole-transporting materials includes polycyclic aromatic compounds as described in EP 1 009 041. In addition, polymeric hole-transporting materials can be used such as poly(N-vinylcarbazole) (PVK), polythiophenes, polypyrrole, polyaniline, and copolymers such as poly(3,4-ethylenedioxythiophene) / poly(4-styrenesulfonate) also called PEDOT/PSS.

#### Light-Emitting Layer (LEL)

As more fully described in U.S. Patent Nos. 4,769,292 and 5,935,721, the light-emitting layer (LEL) 325 of the organic EL unit includes a luminescent or fluorescent material where electroluminescence is produced as a result of electron-hole pair recombination in this region. The light-emitting layer can be comprised of a single material, but more commonly consists of a host material doped with a guest compound or compounds where light emission comes primarily from the dopant and can be of any color. The host materials in the light-emitting layer can be an electron-transporting material, as defined below, a hole-transporting material, as defined above, or another material or combination of materials that support hole-electron recombination. The dopant is usually chosen from highly fluorescent dyes, but phosphorescent compounds, e.g., transition metal complexes as described in WO 98/55561, WO 00/18851, WO 00/57676, and WO 00/70655 are also useful. Dopants are typically coated as 0.01 to 10 % by weight into the host material. Polymeric materials such as polyfluorenes and polyvinylarylenes (e.g., poly(p-phenylenevinylene), PPV) can also be used as the host material. In this case, small molecule dopants can be molecularly dispersed into the polymeric host, or the dopant could be added by copolymerizing a minor constituent into the host polymer.

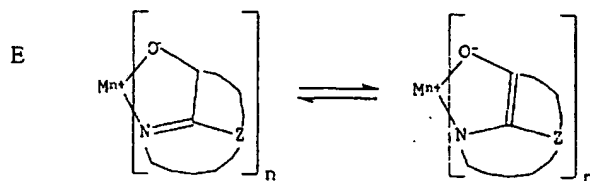
An important relationship for choosing a dye as a dopant is a comparison of the bandgap potential which is defined as the energy difference between the highest occupied molecular orbital and the lowest unoccupied molecular orbital of the molecule. For efficient energy transfer from the host to



the dopant molecule, a necessary condition is that the band gap of the dopant is smaller than that of the host material.

Host and emitting molecules known to be of use include, but are not limited to, those disclosed in U.S. Patent Nos. 4,768,292; 5,141,671; 5,150,006; 5,151,629; 5,405,709; 5,484,922; 5,593,788; 5,645,948; 5,683,823; 5,755,999; 5,928,802; 5,935,720; 5,935,721; and 6,020,078.

Metal complexes of 8-hydroxyquinoline and similar derivatives (Formula E) constitute one class of useful host compounds capable of supporting electroluminescence, and are particularly suitable for light emission of wavelengths longer than 500 nm, e.g., green, yellow, orange, and red.



wherein

M represents a metal;

n is an integer of from 1 to 4; and

Z independently in each occurrence represents the atoms completing a nucleus having at least two fused aromatic rings.

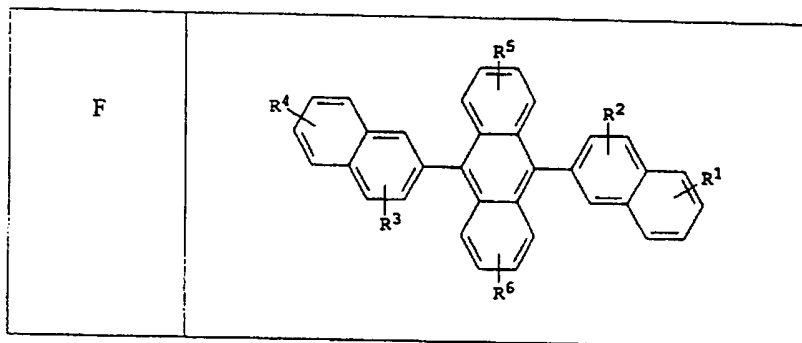
From the foregoing it is apparent that the metal can be monovalent, divalent, trivalent, or tetravalent metal. The metal can, for example, be an alkali metal, such as lithium, sodium, or potassium; an alkaline earth metal, such as magnesium or calcium; an earth metal, such aluminum or gallium, or a transition metal such as zinc or zirconium. Generally any monovalent, divalent, trivalent, or tetravalent metal known to be a useful chelating metal can be employed.

Z completes a heterocyclic nucleus containing at least two fused aromatic rings, at least one of which is an azole or azine ring. Additional rings, including both aliphatic and aromatic rings, can be fused with the two required rings, if required. To avoid adding molecular bulk without improving on function the number of ring atoms is usually maintained at 18 or less.

Illustrative of useful chelated oxinoid compounds are the following:

- CO-1: Aluminum trisoxine [alias, tris(8-quinolinolato)aluminum(III)]  
 CO-2: Magnesium bisoxine [alias, bis(8-quinolinolato)magnesium(II)]  
 CO-3: Bis[benzo{f}-8-quinolinolato]zinc (II)  
 CO-4: Bis(2-methyl-8-quinolinolato)aluminum(III)- $\mu$ -oxo-bis(2-methyl-8-quinolinolato) aluminum(III)  
 CO-5: Indium trisoxine [alias, tris(8-quinolinolato)indium]  
 CO-6: Aluminum tris(5-methyloxine) [alias, tris(5-methyl-8-quinolinolato)aluminum(III)]  
 CO-7: Lithium oxine [alias, (8-quinolinolato)lithium(I)]  
 CO-8: Gallium oxine [alias, tris(8-quinolinolato)gallium(III)]  
 CO-9: Zirconium oxine [alias, tetra(8-quinolinolato)zirconium(IV)]

Derivatives of 9,10-di-(2-naphthyl)anthracene (Formula F) constitute one class of useful hosts capable of supporting electroluminescence, and are particularly suitable for light emission of wavelengths longer than 400 nm, e.g., blue, green, yellow, orange or red.



wherein:  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ , and  $R^6$  represent one or more substituents on each ring where each substituent may be individually selected from the following groups:

Group 1: hydrogen, alkenyl, alkyl, or cycloalkyl of from 1 to 24 carbon atoms;

Group 2: aryl or substituted aryl of from 5 to 20 carbon atoms;

Group 3: carbon atoms from 4 to 24 necessary to complete a fused aromatic ring such as anthracenyl; pyrenyl, or perylenyl;

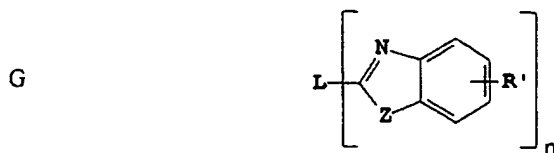
Group 4: heteroaryl or substituted heteroaryl of from 5 to 24 carbon atoms as necessary to complete a fused heteroaromatic ring of furyl, thienyl, pyridyl, quinoliny or other heterocyclic systems;

Group 5: alkoxyamino, alkylamino, or arylamino of from 1 to 24 carbon atoms; and

Group 6: fluorine, chlorine, bromine or cyano.

Illustrative examples include 9,10-di-(2-naphthyl)anthracene and 2-*t*-butyl-9,10-di-(2-naphthyl)anthracene. Other anthracene derivatives can be useful as a host in the LEL, including derivatives of 9,10-bis[4-(2,2-diphenylethenyl)phenyl]anthracene.

Benzazole derivatives (Formula G) constitute another class of useful hosts capable of supporting electroluminescence, and are particularly suitable for light emission of wavelengths longer than 400 nm, e.g., blue, green, yellow, orange or red.



Where:

*n* is an integer of 3 to 8;

Z is O, NR or S;

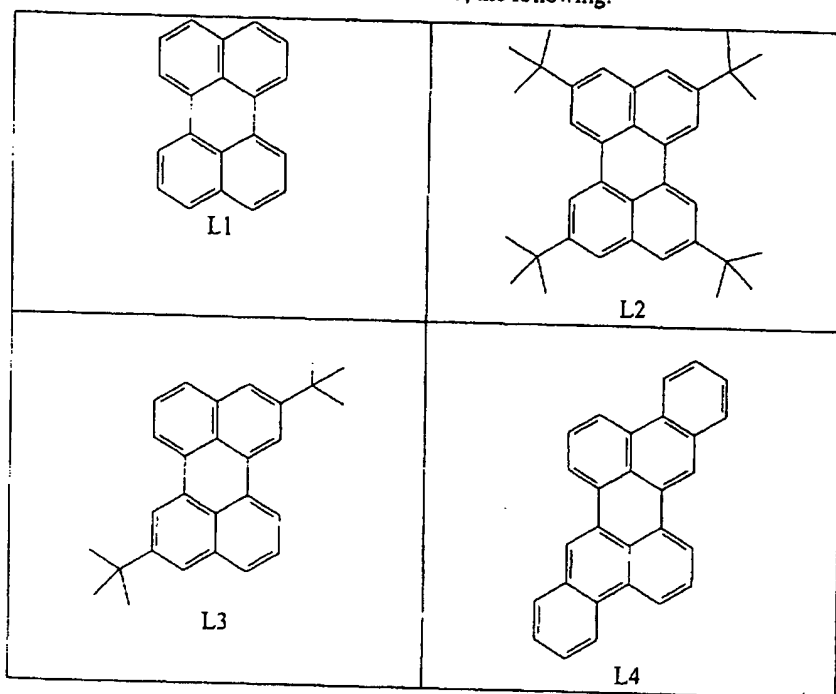
R and R' are individually hydrogen; alkyl of from 1 to 24 carbon atoms, for example, propyl, *t*-butyl, heptyl, and the like; aryl or hetero-atom substituted aryl of from 5 to 20 carbon atoms for example phenyl and naphthyl, furyl, thienyl, pyridyl, quinoliny and other heterocyclic systems; or halo such as chloro, fluoro; or atoms necessary to complete a fused aromatic ring; and there may be up to 4 R' groups per benzazole unit; and

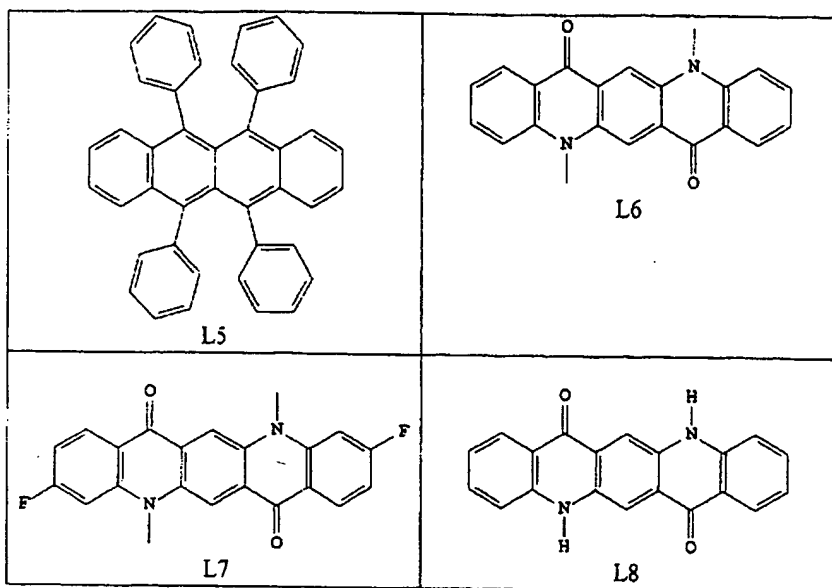
L is a linkage unit consisting of alkyl, aryl, substituted alkyl, or substituted aryl, which conjugately or unconjugately connects the multiple benzazoles together.

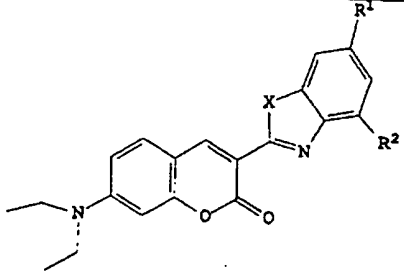
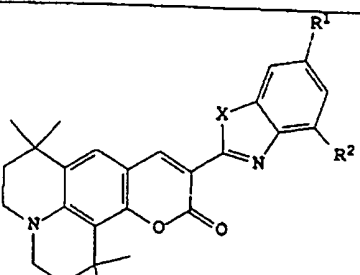
An example of a useful benzazole is 2, 2', 2''-(1,3,5-phenylene)tris[1-phenyl-1H-benzimidazole].

Distyrylarylene derivatives as described in US 5,121,029 are also useful host material for the LEL.

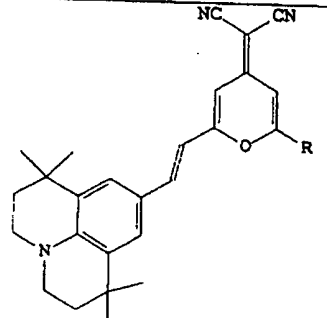
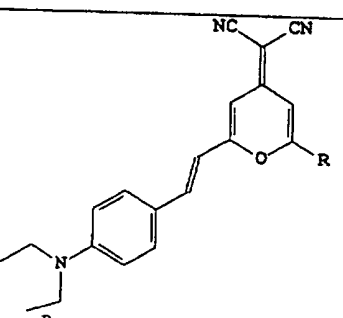
Desirable fluorescent dopants include derivatives of anthracene, tetracene, xanthene, perylene, rubrene, coumarin, rhodamine, quinacridone, dicyanomethylenepyran compounds, thiopyran compounds, polymethine compounds, pyrilium and thiapyrilium compounds, fluorene derivatives, periflanthene derivatives, and carbostyryl compounds. Illustrative examples of useful dopants include, but are not limited to, the following:

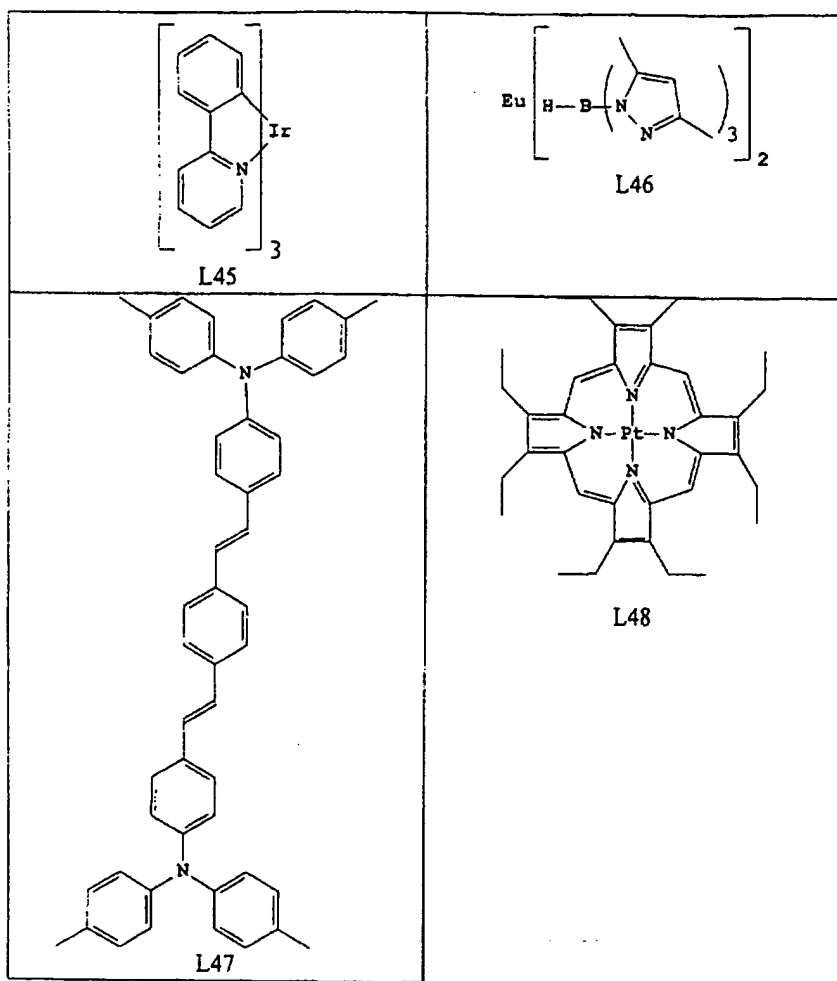




							
	X	R1	R2		X	R1	R2
L9	O	H	H	L23	O	H	H
L10	O	H	Methyl	L24	O	H	Methyl
L11	O	Methyl	H	L25	O	Methyl	H
L12	O	Methyl	Methyl	L26	O	Methyl	Methyl
L13	O	H	t-butyl	L27	O	H	t-butyl
L14	O	t-butyl	H	L28	O	t-butyl	H
L15	O	t-butyl	t-butyl	L29	O	t-butyl	t-butyl
L16	S	H	H	L30	S	H	H
L17	S	H	Methyl	L31	S	H	Methyl
L18	S	Methyl	H	L32	S	Methyl	H
L19	S	Methyl	Methyl	L33	S	Methyl	Methyl
L20	S	H	t-butyl	L34	S	H	t-butyl
L21	S	t-butyl	H	L35	S	t-butyl	H
L22	S	t-butyl	t-butyl	L36	S	t-butyl	t-butyl

			
	R		R
L37	phenyl	L41	phenyl
L38	methyl	L42	methyl
L39	t-butyl	L43	t-butyl
L40	mesityl	L44	mesityl



#### Electron-Transporting Layer (ETL)

Preferred thin film-forming materials for use in forming the electron-transporting layer 327 of the organic EL devices of this invention are metal chelated oxinoid compounds, including chelates of oxine itself (also commonly referred to as 8-quinolinol or 8-hydroxyquinoline). Such compounds help to inject and transport electrons and exhibit both high levels of performance and are readily fabricated in the form of thin films. Exemplary of contemplated oxinoid compounds are those satisfying structural formula (E), previously described.

Other electron-transporting materials include various butadiene derivatives as disclosed in U.S. Patent No. 4,356,429 and various heterocyclic optical brighteners as described in U.S. Patent No. 4,539,507. Benzazoles satisfying structural formula (G) are also useful electron-transporting materials.

In some instances, layers 327 and 325 can optionally be collapsed into a single layer that serves the function of supporting both light emission and electron transport. These layers can be collapsed in both small molecule OLED systems and in polymeric OLED systems. For example, in polymeric systems, it is common to employ a hole-transporting layer such as PEDOT-PSS with a polymeric light-emitting layer such as PPV. In this system, PPV serves the function of supporting both light emission and electron transport.

#### Cathode

When light emission is viewed solely through the anode, the cathode 240 used in this invention can be comprised of nearly any conductive material. Desirable materials have good film-forming properties to ensure good contact with the underlying organic layer, promote electron injection at low voltage, and have good stability. Useful cathode materials often contain a low work function metal ( $< 4.0$  eV) or metal alloy. One preferred cathode material is comprised of a Mg:Ag alloy wherein the percentage of silver is in the range of 1 to 20 %, as described in U.S. Patent No. 4,885,221. Another suitable class of cathode materials includes bilayers comprising a thin electron-injection layer (EIL) 329 in contact with the organic layer (e.g., ETL) which is capped with a thicker layer of a conductive metal. Here, the EIL preferably includes a low work function metal or metal salt, and if so, the thicker capping layer does not need to have a low work function. One such cathode is comprised of a thin layer of LiF followed by a thicker layer of Al as described in U.S. Patent No. 5,677,572. Other useful cathode material sets include, but are not limited to, those disclosed in U.S. Patent Nos. 5,059,861; 5,059,862, and 6,140,763.

When light emission is viewed through the cathode, the cathode must be transparent or nearly transparent. For such applications, metals must be thin or one must use transparent conductive oxides, or a combination of these materials. Optically transparent cathodes have been described in more detail in



U.S. Patent No. 5,776,623. Cathode materials can be deposited by evaporation, sputtering, or chemical vapor deposition. When needed, patterning can be achieved through many well known methods including, but not limited to, through-mask deposition, integral shadow masking as described in U.S. Patent No. 5,276,380 and EP 0 732 868, laser ablation, and selective chemical vapor deposition.

#### Deposition of organic layers

The organic materials mentioned above are suitably deposited through a vapor-phase method such as sublimation, but can be deposited from a fluid, for example, from a solvent with an optional binder to improve film formation. If the material is a polymer, solvent deposition is useful but other methods can be used, such as sputtering or thermal transfer from a donor sheet. The material to be deposited by sublimation can be vaporized from a sublimator "boat" often comprised of a tantalum material, e.g., as described in U.S. Patent No. 6,237,529, or can be first coated onto a donor sheet and then sublimed in closer proximity to the substrate. Layers with a mixture of materials can utilize separate sublimator boats or the materials can be pre-mixed and coated from a single boat or donor sheet. Patterned deposition can be achieved using shadow masks, integral shadow masks (U.S. Patent No. 5,294,870), spatially-defined thermal dye transfer from a donor sheet (U.S. Patent Nos. 5,851,709 and 6,066,357) and inkjet method (U.S. Patent No. 6,066,357).

#### Encapsulation

Most OLED devices are sensitive to moisture or oxygen, or both, so they are commonly sealed in an inert atmosphere such as nitrogen or argon, along with a desiccant such as alumina, bauxite, calcium sulfate, clays, silica gel, zeolites, alkaline metal oxides, alkaline earth metal oxides, sulfates, or metal halides and perchlorates. Methods for encapsulation and desiccation include, but are not limited to, those described in U.S. Patent No. 6,226,890. In addition, barrier layers such as SiO<sub>x</sub>, Teflon, and alternating inorganic/polymeric layers are known in the art for encapsulation.

#### Optical Optimization

Stacked OLED devices of this invention can employ various well-known optical effects in order to enhance its properties if desired. This includes optimizing layer thicknesses to yield maximum light transmission, providing dielectric mirror structures, replacing reflective electrodes with light-absorbing electrodes, providing anti glare or anti-reflection coatings over the display, providing a polarizing medium over the display, or providing colored or neutral density filters over the display.

The entire contents of the patents and other publications referred to in this specification are incorporated herein by reference.

#### EXAMPLES

The following examples are presented for a further understanding of the present invention. For purposes of brevity, the materials and layers formed therefrom will be abbreviated as given below.

- ITO: indium-tin-oxide; used in forming transparent anode 210 on glass substrates
- CFx: polymerized fluorocarbon layer; used in forming hole-injecting layer on top of ITO
- NPB: N,N'-di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine; used in forming the hole-transporting layer in the organic EL unit, and also used as the host in forming the p-type doped organic layer in the doped organic connector.
- Alq: tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III); used in forming both the electron-transporting layer in the organic EL unit, and used as host in forming n-type doped organic layer in the doped organic connector.
- F<sub>4</sub>-TCNQ: 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane; used as p-type dopant in forming p-type doped organic layer in doped organic connector
- CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Cs: Cesium acetate; used as n-type dopant in forming n-type doped organic layer in doped organic connector.
- Mg:Ag: magnesium:silver at a ratio of 10:0.5 by volume; used in forming the cathode

The electroluminescence characteristics of all the fabricated devices were evaluated using a constant current source and a photometer at room temperature.

Example 1 (Conventional OLED - comparative):

The preparation of a conventional non-stacked OLED is as follows: A 1mm thick glass substrate coated with a transparent ITO conductive layer was cleaned and dried using a commercial glass scrubber tool. The thickness of ITO is about 42 nm and the sheet resistance of the ITO is about 68  $\Omega$ /square. The ITO surface was subsequently treated with oxidative plasma to condition the surface as an anode. A layer of CFx, 1 nm thick, was deposited on the clean ITO surface as the HIL by decomposing  $\text{CHF}_3$  gas in RF plasma treatment chamber. The substrate was then transferred into a vacuum deposition chamber for deposition of all other layers on top of the substrate. The following layers were deposited in the following sequence by sublimation from a heated boat under a vacuum of approximately  $10^{-6}$  Torr:

- (1) a HTL, 75 nm thick, consisting of NPB;
- (2) an ETL (also serving as the emissive layer), 60 nm thick, consisting of Alq;
- (3) a cathode, approximately 210 nm thick, consisting of Mg:Ag.

After the deposition of these layers, the device was transferred from the deposition chamber into a dry box for encapsulation. The completed device structure is denoted as ITO/CFx/NPB(75)/Alq(60)/Mg:Ag.

This device requires a driving voltage of 6.2 V to pass 20 mA/cm<sup>2</sup>. Its luminance efficiency is 2.4 cd/A. The luminance efficiency-current characteristic, indicated as Example 1, is shown in FIG. 6.

Example 2 (Comparative):

A stacked OLED was fabricated with the following sequential layers:

- (1) a HTL, 50 nm thick, consisting of NPB;
- (2) an ETL (also serving as the emissive layer), 50 nm thick, consisting of Alq;
- (3) a thin metal electrode, 1 nm thick, consisting of Mg:Ag;
- (4) another thin metal electrode, 1.5 nm thick, consisting of Ag;

- (5) a HTL, 50 nm thick, consisting of NPB;
- (6) an ETL (also serving as the emissive layer), 50 nm thick, consisting of Alq;
- (7) a cathode, approximately 210 nm thick, consisting of Mg:Ag.

The processing steps other than the aforementioned layer deposition were the same as Example 1. The stacked device structure is denoted as ITO/CFx/NPB(50)/Alq(50)/Mg:Ag/Ag/NPB(50)/Alq(50)/Mg:Ag.

This stacked OLED requires a driving voltage of 21.2 V to pass 20 mA/cm<sup>2</sup>. Its EL efficiency is 0.1 cd/A. Its luminance efficiency-current characteristic, indicated as Example 2, is shown in FIG. 6

Example 3 (Comparative):

A stacked OLED was fabricated with the following sequential layers:

- (1) a HTL, 75 nm thick, consisting of NPB;
- (2) an ETL (also serving as the emissive layer), 60 nm thick, consisting of Alq;
- (3) a metal electrode, 10 nm thick, consisting of Mg;
- (4) a HTL, 75 nm thick, consisting of NPB;
- (5) an ETL (also serving as the emissive layer), 60 nm thick, consisting of Alq;
- (6) a cathode, approximately 210 nm thick, consisting of Mg:Ag.

The processing steps other than the aforementioned layer deposition were the same as Example 1. The stacked device structure is denoted as ITO/CFx/NPB(75)/Alq(60)/Mg/NPB(75)/Alq(60)/Mg:Ag.

The stacked OLED has a driving voltage of 11.2 V, a current density of 20 mA/cm<sup>2</sup>, and an EL efficiency of 1.3 cd/A. Its luminance efficiency-current characteristic, indicated as Example 3, is shown in FIG. 6.

Example 4 (Comparative):

A stacked OLED was fabricated, which was similar to Example 3 except there was no metal electrode in between the two EL units. The stacked device structure is denoted as ITO/CFx/NPB(75)/Alq(60)/NPB(75)/Alq(60)/Mg:Ag.

The stacked OLED requires a very high driving voltage (29 V) in order to pass a current density of 20 mA/cm<sup>2</sup>. The corresponding EL efficiency is 3.1 cd/A. Its luminance efficiency-current characteristic, indicated as Example 4, is shown in FIG. 6.

Comparative Examples 2, 3, and 4 clearly show that the connection between adjacent organic EL units is very critical in making stacked OLED that is more efficient than the non-stacked OLED. A thin metal intra-electrode layer as described in the prior art apparently can cause transmission loss due to optical absorption and reflection, as well as carrier injection difficulty when placed in between the organic EL units. Optical absorption could be reduced without any electrode in between the EL units but carrier injection barrier between each organic EL unit would still be very high, as evidenced by the very high driving voltage.

Example 5 (Inventive):

A stacked OLED was fabricated with the following sequential layers:

- (1) a HTL, 75 nm thick, consisting of NPB;
- (2) an ETL (also serving as the emissive layer), 55 nm thick, consisting of Alq;
- (3) a n-type doped organic layer, 5 nm thick, consisting of Alq host doped with 2 vol. % CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Cs, which is part of doped organic connector;
- (4) a p-type doped organic layer, 5 nm thick, consisting of NPB host doped with 2 vol. % F<sub>4</sub>-TCNQ, which is the other part of doped organic connector;
- (5) a HTL, 70 nm thick, consisting of NPB;
- (6) an ETL (also serving as the emissive layer), 60 nm thick, consisting of Alq;
- (7) a cathode, approximately 210 nm thick, consisting of Mg:Ag.

The processing steps other than the aforementioned layer deposition were the same as Example 1. The stacked device structure is denoted as ITO/CFx/ NPB(75)/Alq(55)/Alq:n-dopant(5)/NPB:p-dopant(5)/NPB(70)/Alq(60)/Mg:Ag.

The stacked OLED has a driving voltage of 18.5 V, a current density of 20 mA/cm<sup>2</sup>, and an EL efficiency of 3.9 cd/A. Its luminance efficiency-current characteristic, indicated as Example 5, is shown in FIG. 6.

Example 6 (Inventive):

A stacked OLED was fabricated with the following sequential layers:

- (1) a HTL, 75 nm thick, consisting of NPB;
- (2) an ETL (also serving as the emissive layer), 60 nm thick, consisting of Alq;
- (3) a p-type doped organic layer, 5 nm thick, consisting of NPB host doped with 3 vol. % F<sub>4</sub>-TCNQ, which is doped organic connector;
- (4) a HTL, 70 nm thick, consisting of NPB;
- (5) an ETL (also serving as the emissive layer), 60 nm thick, consisting of Alq;
- (6) a cathode, approximately 210 nm thick, consisting of Mg:Ag.

The processing steps other than the aforementioned layer deposition were the same as Example 1. The stacked device structure is denoted as ITO/CFx/NPB(75)/Alq(60)/NPB:p-dopant(5)/NPB(70)/Alq(60)/Mg:Ag.

The stacked OLED has a driving voltage of 17.7 V, a current density of 20 mA/cm<sup>2</sup>, and an EL efficiency of 4.0 cd/A. The luminance efficiency-current characteristic, indicated as Example 6, is shown in FIG. 6.

Example 7 (Inventive):

In order to optimized the light output, a stacked OLED similar to that in Example 6 but having different layer thickness was fabricated with the following sequential layers:

- (1) a HTL, 75 nm thick, consisting of NPB;
- (2) an ETL (also serving as the emissive layer), 30 nm thick, consisting of Alq;
- (3) a p-type doped organic layer, 5 nm thick, consisting of NPB host doped with 3 vol. % F<sub>4</sub>-TCNQ, which is doped organic connector;
- (4) a HTL, 25 nm thick, consisting of NPB;
- (5) a LEL and ETL, 60 nm thick, consisting of Alq;
- (6) a cathode, approximately 210 nm thick, consisting of Mg:Ag.

The processing steps other than the aforementioned layer deposition were the same as Example 1. The stacked device structure is also denoted as ITO/CFx/NPB(75)/Alq(30)/NPB:*p-dopant*(5)/NPB(25)/Alq(60)/Mg:Ag.

The luminance efficiency-current characteristic of the stacked OLED is shown in FIG. 6, indicated as Example 7. This optimized device has a driving voltage of 12V, current density of 20 mA/cm<sup>2</sup>, and an EL efficiency of 4.9 cd/A. It shows that, by stacking two organic EL units in one OLED serially, double luminance efficiency could be obtained (with doubled driving voltage). Since the luminance is proportional to the current density, this stacked OLED device could be operated to produce twice the luminance output of the reference OLED (Example 1) for the same current density. Therefore, the lifetime of the stacked OLED could be increased by a factor of 2 with no sacrifice in luminance. This example demonstrates that by stacking multiple organic EL units together with the doped organic connectors as described in this invention, further improvements in luminance efficiency can be achieved.

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

FIG. 1 depicts a schematic cross sectional view of a prior art stacked OLED;

FIG. 2 depicts a schematic cross sectional view of a stacked OLED in accordance with the present invention, having stacked organic EL units and having a doped organic connector in between each of the organic EL units;

FIG. 3 depicts a schematic cross sectional view of another stacked OLED in accordance with the present invention illustrating some layer structures in the organic EL unit;

FIG. 4 depicts a schematic cross sectional view of yet another stacked OLED in accordance with the present invention illustrating some other layer structures in the organic EL unit;

FIG. 5 depicts a schematic cross sectional view of a stacked OLED in accordance with the present invention illustrating a doped organic connector that includes an n-type doped organic layer and a p-type doped organic layer;

FIG. 6 is a graph of luminance yield vs. current density, which shows the organic EL characteristics of the devices in accordance with the present invention as well as of the reference devices fabricated according to the prior art;

FIG. 7 depicts a schematic cross sectional view of an area lighting lamp in accordance with the present invention;

FIG. 8 depicts a cutaway view of a circuit diagram that can be used for driving an active matrix display of this invention;

FIG. 9 depicts a schematic cross sectional view of a full color display of this invention;

FIG. 10 depicts a schematic cross sectional view of another full color display of this invention; and

FIG. 11 depicts a schematic cross sectional view of another full color display of this invention.

It will be understood that FIGS. 1 – 5 and FIGS. 7 – 11 are not to scale since the individual layers are too thin and the thickness differences of various layers too great to permit depiction to scale.

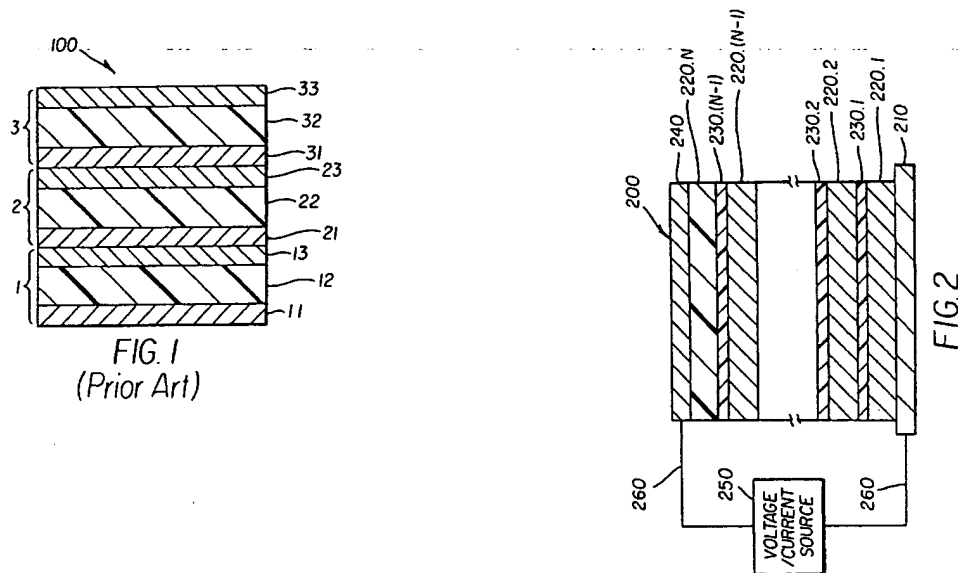


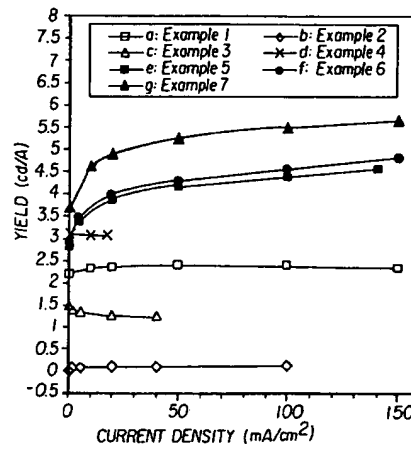
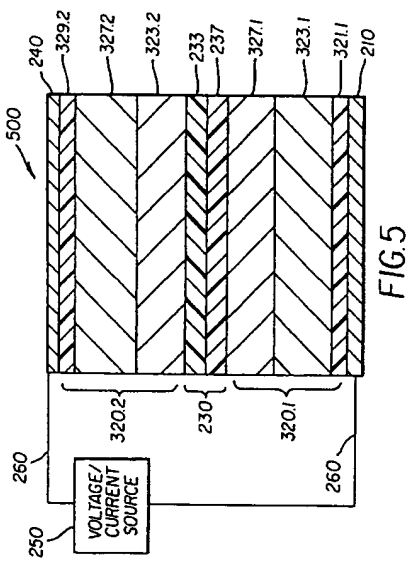
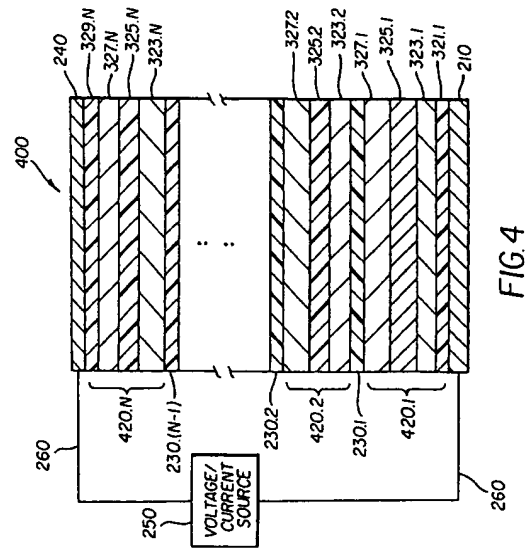
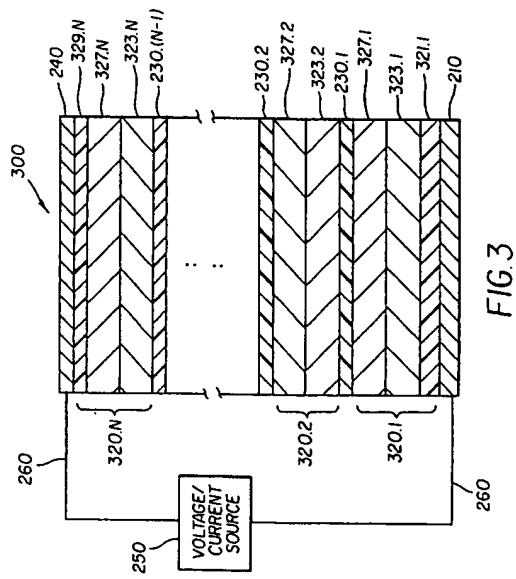
## 1. Abstract

A stacked organic electroluminescent device and a method of making such device is disclosed. The device comprises an anode, a cathode, at least two organic electroluminescent units disposed between the anode and the cathode, and a doped organic connector disposed between each adjacent organic electroluminescent unit wherein the organic electroluminescent unit comprises at least one organic hole-transporting layer and one organic electron-transporting layer. The doped organic connector comprises at least one n-type doped organic layer or one p-type doped organic layer, or combinations of layers thereof.

## 2. Representative Drawing

Fig. 2





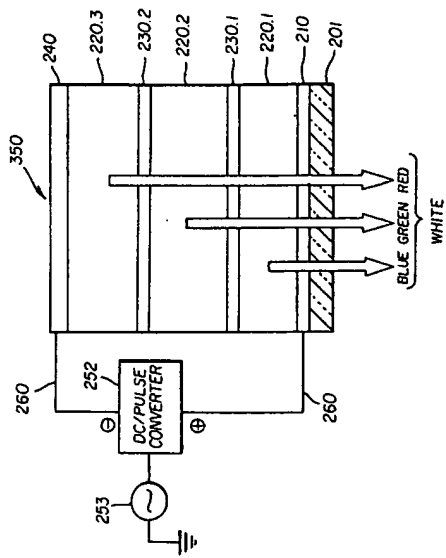


FIG. 7

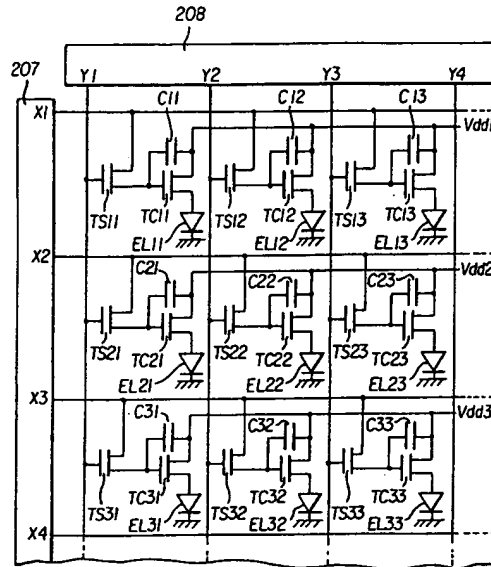


FIG. 8

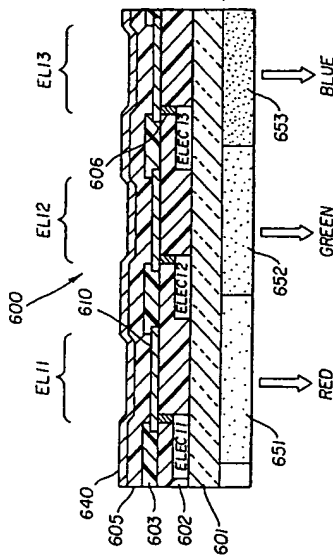


FIG. 9

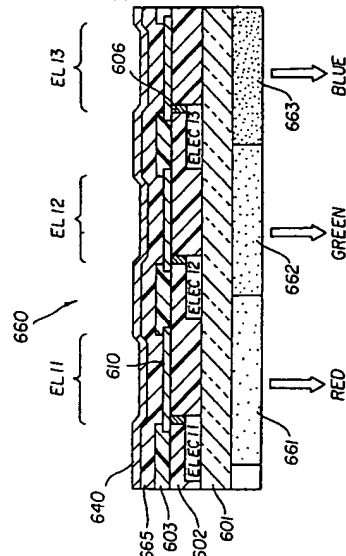


FIG. 10

